

KERNMAGNETISCHE UND KALORISCHE
UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE WECHSELWIRKUNG
WÄSSRIGER LÖSUNGEN MIT CELLULOSE

Erich K.-H. Wittich

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**KERNMAGNETISCHE UND KALORISCHE UNTERSUCHUNGEN
ÜBER DIE WECHSELWIRKUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN MIT
CELLULOSE**

**Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München**

**vorgelegt
von
Erich K.-H. Wittich
aus
Sömmerda/Thüringen**

April 1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof.Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 24.6.1974

Satz: G.u.W. Bergener, 8013 Haar, Waldstraße 6 b

Druck: Typo-Druck, 8 München 2, Gabelsbergerstraße 36

DEM GEDENKEN DER ELTERN GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung
von

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Georg-Maria S c h w a b

im Institut für Physikalische Chemie der Universität München
in er Zeit vom Frühjahr 1969 bis August 1973 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die Förde-
rung der Arbeit und wertvolle Diskussionen sowie für sein mir
stets entgegengebrachtes Wohlwollen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I.	EINLEITUNG	1
II.	KERNMAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN DES PROTONENAUSTAUSCHES AN CELLULOSE	4
1.	Fremde Arbeiten	4
2.	Verwendete Substanzen	6
3.	Experimentelle Methoden	12
a)	Das Einfüllen der Cellulose in Kernresonanz- röhrchen und das Trocknen der Cellulose	12
b)	Das Herstellen der Lösung Deuteriumoxid/ interner Standard und die Injektion der Lösung	13
c)	Wägungen	15
d)	Das Aufnehmen der Spektren	16
α)	Die Integralkurven der Lösung Deuteriumoxid/ interner Standard	17
β)	Die Absorptionsspektren des Systems Deuteriumoxid/Cotton-Cellulose/tertiäres Butanol	19
γ)	Die Absorptionsspektren des Systems Deuteriumoxid/Cotton-Cellulose/Tetra- methylharnstoff	25
e)	Die Untersuchung von Kondensfilmen an der Innenwandung der Kernresonanzröhrchen	27
f)	Das Mischungsverhältnis Deuteriumoxid/ Cellulose	28
g)	Vernachlässigung von Schwankungen der Raum- temperatur	28
4.	Verfahren der Versuchsplanung und -auswertung	29
a)	Das Auswerten der Integralkurven	29
b)	Das Auswerten der Absorptionsspektren	34
α)	Prinzipielle Überlegungen	34
β)	Das Auswertverfahren	36

	Seite
c) Die Berechnung des Umsatzes R	39
d) Varianzanalyse der R-Werte	41
α) Variierte Parameter	42
β) Bezeichnungen	42
γ) Zweistufig-hierarchische Varianzanalyse	43
e) Anwendung eines sequentiellen Testverfahrens bei der Untersuchung der Kondensfilme an den Innenwandungen der Röhrchen	50
f) Versuchsplanung durch Anwendung der Methode des „Factorial Design“	53
5. Ergebnisse	59
a) Protonenaustausch an Cotton-Cellulose	59
b) Protonenaustausch an einer oberflächenreichen Sulfatcellulose	69
c) Über die Wechselwirkung von tertiärem Butanol mit Wasser	71
III. KALORISCHE UNTERSUCHUNGEN	73
1. Zur Einführung: Epitaktische Abscheidung aus wäßrigen Lösungen	73
2. Benetzungsvorgänge wäßriger Lösungen an Cellulose	76
3. Vergleich der kalorischen mit den kernmagneti- schen Messungen	80
IV. ZUSAMMENFASSUNG	82
V. LITERATUR	83

I. EINLEITUNG

Unter Cellulose versteht man ein wasserunlösliches Polysaccharid, das aus zahlreichen Glucoseanhydrideinheiten aufgebaut ist; diese sind nach dem Cellobioseprinzip, also über eine glykosidische Bindung in β -Konfiguration, zu einem annähernd linearen Polymeren verknüpft (Abbildung I/1).

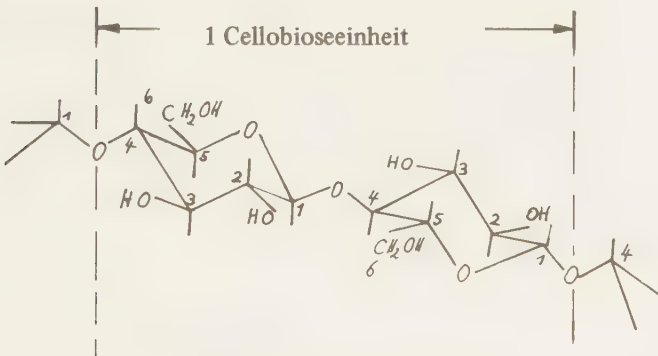


Abbildung I/1: Cellobioseeinheit

Ein Teil der in den Positionen 2, 3 und 6 befindlichen OH-Gruppen bildet inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, die zu einer mikrokristallinen Struktur und zu einem fibrillaren Aufbau der Cellulose führen (1).

Für viele Fragen der Cellulosechemie, insbesondere für Benetzungsvorgänge und Substitutionsreaktionen, sind die nicht verbrückten OH-Gruppen von Interesse. Dabei interessiert jedoch nicht die „Anzahl dieser OH-Gruppen an sich“, sondern vielmehr die Frage: Welcher Anteil der nicht verbrückten OH-Gruppen ist unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen in einem vorgegebenen Milieu für angebotene reaktive Molekeln erreichbar? Diese

„milieuabhängige reaktive Zugänglichkeit“ nennt man **Accessibilität** *.

Sieht man von Reaktionen ab, die zu einem Aufbruch der glykosidischen Bindung und damit zu einem Abbau der Cellulose führen, so bleiben an einer chemisch reinen Cellulose als reaktive Zentren für Substitutionsreaktionen praktisch nur die nicht verbrückten OH-Gruppen übrig. Die Anzahl der zugänglichen OH-Gruppen ist dann ein Maß für die Accessibilität einer Cellulose. Im allgemeinen normiert man dabei die Anzahl der zugänglichen OH-Gruppen auf eine Glucoseanhydrideinheit $C_6H_{10}O_5$. Im folgenden wird die Accessibilität entweder in Prozenten oder als dimensionslose Zahl R angegeben: Eine Accessibilität von 60 % z.B. bedeutet, daß 60 % aller OH-Gruppen einer Cellulose unter den gegebenen Bedingungen zugänglich sind; 60 % entsprechen dabei der dimensionslosen Zahl $R = 1.8$, die somit das Verhältnis der Anzahl zugänglicher OH-Gruppen zu der Anzahl der Glucoseanhydrideinheiten angibt.

In dieser Arbeit wird u. a. eine Methode vorgestellt, die aus einem kernmagnetisch gemessenen Isotopenaustausch die Absolutmessung der Accessibilität einer Cellulose unmittelbar in dem gegebenen Milieu als Funktion der Reaktionszeit ermöglicht. Die pro Mol Glucoseanhydrid ausgetauschten Mole OH-Protonen – im folgenden als **Umsatz R** oder auch als **Austauschquote** bezeichnet – werden dabei mit der Anzahl der Mole. zugänglicher OH-Gruppen und damit mit dem Begriff der Accessibilität identifiziert.

Die besondere Bedeutung der Accessibilität wird darin gesehen, daß z.B.

* Der Begriff Accessibilität wird in der Literatur nicht mit einheitlicher Sinngebung gebraucht: im Gegensatz zu röntgenographisch durchgeführten ‚Accessibilitätsbestimmungen‘ wird nach der obigen Definition zwischen kristallin verbrückten OH-Gruppen und solchen, die zwar nicht verbrückt, aber für Reaktanten (etwa aus sterischen Gründen) unerreichbar sind, nicht unterschieden.

bei der quantitativen Behandlung einer Substitutionsreaktion erst bei Kenntnis der Accessibilität der betreffenden Cellulose die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes möglich ist.

II. KERNMAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN DES PROTONENAUSTAUSCHES AN CELLULOSE

1. FREMDE ARBEITEN

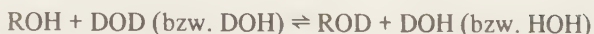
Von den zahlreichen Publikationen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen in dem System Wasser/Cellulose seien drei hervorgehoben, die in besonderer Weise die in dieser Arbeit vorgelegten Messungen ergänzen:

- a) T.F. Child und D.W. Jones (2) bestimmten die Accessibilität durch Messung des Protonenaustausches unter Anwendung der kernmagnetischen Breitlinientechnik;
- b) R.A. Pittman und V.W. Tripp (3) untersuchten ebenfalls unter Anwendung der Breitlinientechnik aus Intensitätsänderungen bei Wasserzugabe den Sorptionsvorgang im System Wasser/Cellulose;
- c) J.É. Carles und A.M. Scallan (4) untersuchten unter Anwendung der hochauflösenden Kernresonanz in Cellulosegelelen gebundenes Wasser; als Vergleichsstandard wurde eine mit Wasser gefüllte Glaskapillare in das Kernresonanzröhrchen eingeführt.

Es sei darauf hingewiesen, daß in den zitierten Arbeiten Intensitäten von Systemen unterschiedlicher Homogenität verglichen werden und daß die Frage offen bleibt, inwieweit am Ort der gemessenen Kerne die Suszeptibilitäten gleich sind. Soweit vergleichbare Cellulosen untersucht wurden, stimmen jedoch die Ergebnisse befriedigend mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten überein. Child und Jones z.B. fanden für Cotton-Linters vom Polymerisationsgrad 1950 nach 4 h Protonenaustausch eine Accessibilität von 50 % und nach drei Tagen 59 %. Bezüglich der Untersuchungen von höheren Momenten und der Anwendung der Impulstechnik sei auf die in

Abschnitt II 4b zitierten Arbeiten verwiesen.

Die bei der Reaktion



auftretenden Änderungen gewisser physikalischer Eigenschaften der Cellulose und des Deuteriumoxids wurden wiederholt zur Bestimmung der Accessibilität untersucht:

Zur Messung von relativen Accessibilitätsänderungen ist die IR-Spektroskopie (z.B. 5a und 5b) besonders geeignet; bei der Absolutbestimmung der Accessibilität treten jedoch, wie von den IR-Spektroskopikern wiederholt dargelegt wurde, prinzipielle Schwierigkeiten auf (z.B. 5a S. 96/97 und 5b S. 159), die es erstrebenswert machen, für Absolutmessungen weitere experimentelle Methoden zu benutzen, bzw. zu entwickeln. So wurden z. B. aus der Änderung der Dichte (z. B. 6) und des Brechungsindex (z. B. 7) der Austauschlösung, aus der Gewichtsänderung der deuterierten Cellulose und aus Adsorptionsmessungen (z.B. 8), sowie aus der thermischen Ausdehnung der Cellulose beim Benetzungsvorgang (z.B. 9) Aussagen über die Accessibilität von Cellulosen gemacht.

2. VERWENDETE SUBSTANZEN

Die kernmagnetischen Untersuchungen erfolgten an Baumwoll-Linters, die in entgegenkommender Weise von der Firma Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware, USA, überlassen worden waren. Nach Mitteilung des Herstellers handelt es sich dabei um eine gebleichte, handelsüblich gemahlene, zu etwa 99 % reine α -Cellulose, die fast keine Carboxylgruppen enthält und sich durch engste Streuung der Kettenlänge auszeichnet (in den folgenden Ausführungen mit Ce bezeichnet).

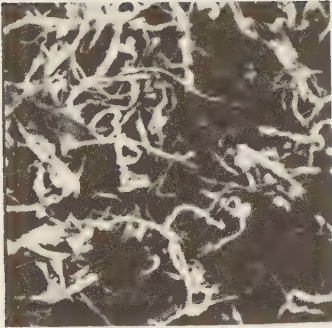
Die Abbildungen II 2/1-6 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, die im Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie der Universität München aufgenommen wurden. Die Kantenlängen der Abbildungen entsprechen den Originallängen, die in der 3. Zeile der Tabelle II 2/1 aufgeführt sind. Die durchschnittliche Faserlänge ist aus den Aufnahmen nur unsicher abzuschätzen, sie dürfte vorwiegend zwischen $\frac{5}{2} \cdot 10^{-4}$ m und 10^{-3} m schwanken; der durchschnittliche Faserdurchmesser beträgt etwa $2 \cdot 10^{-5}$ m.

Tabelle II 2/1: Vergrößerung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen

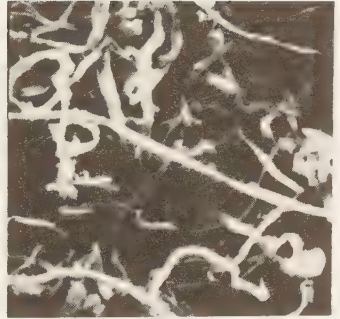
Abbildung	1	2	3	4	5	6
Vergrößerung	10^2	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	10^3	$5 \cdot 10^3$	10^4
Originallänge	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5} m

Der mittlere Polymerisationsgrad (die Anzahl der Glucoseanhydrideinheiten einer Molekelkette von durchschnittlicher Länge) wurde im Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München von Herrn Dr. D. Fengel und Mitarbeitern unter Anwendung der von B. Philipp und K.-J. Linow (10) dargestellten Methode bestimmt. In Tabelle II 2/2 sind

1



2



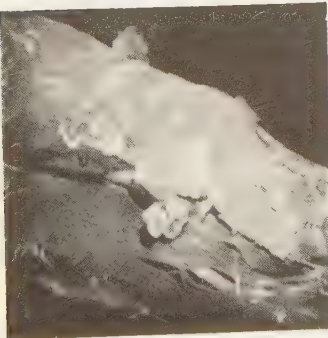
3



4



5



6

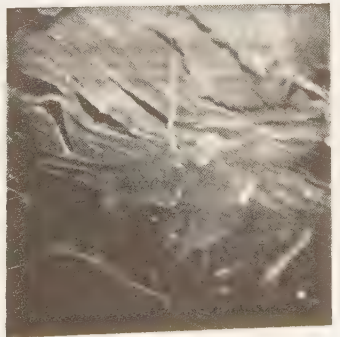


Abbildung II 2/1-6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

die aus zwei Nitrierungsläufen erhaltenen mittleren Polymerisationsgrade wiedergegeben:

Tabelle II 2/2: Polymerisationsgrade

I. Nitrierung	II. Nitrierung
2 279	2 368
2 293	2 387
2 160	2 325
2 314	2 275

Aus den acht Einzelwerten folgt, daß die Molekelketten der verwendeten Ce im Durchschnitt aus 2 300 Glucoseanhydrideinheiten bestehen. Herrn Dr. D. Fengel und Mitarbeitern sei an dieser Stelle für die ausgeführten Messungen sehr herzlich gedankt.

Um weitere Information über die Qualität von Ce zu erhalten, wurde am Institut für Organische Chemie der Universität München von Herrn H. Schulz eine Mikroanalyse durchgeführt. Ausgehend von 5,070 mg Substanz wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nach der Methode von F. Pregl bestimmt; nach der Kolbenverbrennungsmethode von W. Schöninger wurden 15,985 mg Substanz auf Schwefel und nach dem Mikroverfahren von Dumas-Pregl 3,338 mg Substanz auf Stickstoff untersucht. Wie die Analyse ergab, enthält Ce:

- a) keine Spuren von Stickstoff oder Schwefel,
- b) 42,33 Gew.% Kohlenstoff,
- c) 6,33 Gew.% Wasserstoff.

Geht man von der Annahme aus, daß Ce fehlerfrei aus Glucoseanhydrid-

einheiten aufgebaut sei, läßt sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt unter Verwendung der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ berechnen. Für eine reine Ce sollte man eine gute Übereinstimmung des experimentell gefundenen Gehaltes mit dem berechneten Wert erwarten. Bei der Rechnung ist zu berücksichtigen, daß Ce jeweils unter Zimmerluft aus einem verschraubbaren Plastikgefäß genommen wurde und somit sorbiertes Wasser enthält. Aus dem Gewichtsunterschied der bei ungefähr $104^\circ C$ über 2 h lang getrockneten und der nicht getrockneten Ce ergab sich ein Wassergehalt von 4,8 Gew.%. Ausgehend von den in (11) angegebenen Atomgewichten berechnet man für Ce mit 4,8 Gew.% sorbiertem Wasser einen Kohlenstoffgehalt von 42,31 Gew.% und einen Wasserstoffgehalt von 6,46 Gew.%. Die experimentell gefundenen Werte unterscheiden sich von den berechneten für Kohlenstoff um 0,02 Gew.% und für Wasserstoff um 0,13 Gew.%; der prozentuale Fehler der Mikroanalyse beträgt 0,2 bis 0,3 Prozent; innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen somit die berechneten mit den experimentell gefundenen Werten überein.

Es soll nun untersucht werden, wie empfindlich die mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes eventuelle Verunreinigungen angezeigt hätte. Fünf Fälle seien diskutiert:

1. Der Gehalt an sorbiertem Wasser sei um 1 Gew.% zu groß bestimmt worden (5,8 Gew.%).
2. Der Gehalt an sorbiertem Wasser sei um 1 Gew.% zu klein bestimmt worden (3,8 Gew.%).

Da für die folgenden Ausführungen die Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen C_2 , C_3 und C_6 der Ce von besonderem Interesse sind, werde weiterhin angenommen, daß ein Teil der alkoholischen Gruppen in den nachstehenden Mengenverhältnissen zu Carboxylgruppen oxidiert sei:

3. Ce enthalte 1 % Carboxylgruppen,

4. Ce enthalte 2 % Carboxylgruppen,

5. Ce enthalte 3 % Carboxylgruppen.

Wie sich die Annahmen 1 bis 5 auf den Unterschied der berechneten und gemessenen Werte auswirken, ist in Tabelle II 2/3 zusammengefaßt:

Tabelle II 2/3: Vergleich von gemessenen und berechneten Werten

	C	$(C_{Mi} - C_i)$	H	$(H_{Mi} - H_i)$
Meßwerte aus Mikroanalyse	42,33		6,33	
Berechnet für				
0. Reine Ce 4,8 Gew.% H ₂ O	42,31	+ 0,02	6,46	- 0,13
1. Reine Ce 5,8 Gew.% H ₂ O	41,87	+ 0,46	6,51	- 0,18
2. Reine Ce 3,8 Gew.% H ₂ O	42,76	- 0,43	6,41	- 0,08
3. Ce 1 % CarGr 4,8 Gew.% H ₂ O	42,20	+ 0,13	6,41	- 0,08
4. Ce 2 % CarGr 4,8 Gew.% H ₂ O	42,09	+ 0,24	6,35	- 0,02
5. Ce 3 % CarGr 4,8 Gew.% H ₂ O	41,99	+ 0,34	6,30	+ 0,03

(Zeichenerklärung: C = Kohlenstoffgehalt in Gew.%,
H = Wasserstoffgehalt in Gew.%,
Mi = Mikroanalyse,
i = 0, 1, 2, 3, 4, 5,
CarGr = Carboxylgruppe)

Tabelle II 2/3 zeigt: Unter den Hydroxylgruppen der Ce ist ein Anteil von

1 % Carboxylgruppen mikroanalytisch nicht nachweisbar; 2 % Carboxylgruppen ergeben einen Fehler von der Größenordnung des prozentualen Fehlers der Mikroanalyse; die übrigen Fehler sind durch die Mikroanalyse erfaßbar.

Die benötigten Chemikalien (Reinheitsgrad pro analysi, bzw. Uvasol; lediglich Tetramethylharnstoff vom Reinheitsgrad LAB — durch kernmagnetische Untersuchung auf hinreichende Reinheit getestet) wurden in zufälliger Weise von den Firmen Merck und Riedel-de Haen bezogen. Zwischen den Produkten der beiden Firmen war kein Unterschied zu bemerken; es wird angenommen, daß die benutzten Chemikalien den angegebenen Reinheitsgraden entsprechen.

Das von der Firma H. Kerndl KG, München 2, bezogene destillierte Wasser (chemisch rein, DAB 7) wurde in einer Heraeus-Quarzapparatur zweimal nachdestilliert.

Die verwendeten Bleiglanz-Einkristalle entstammen dem Fundort Cumberland und wurden in freundlicher Weise von Herrn Professor Dr. H. Jagodzinski zur Verfügung gestellt.

Zur Messung der Benetzungswärme (Abschnitt III 2) wurde als Modellsubstanz eine alkalisch gekochte Sulfatcellulose von großer spezifischer Oberfläche verwandt. In einer Vergleichsmessung wurde für diese Cellulose ebenfalls die Protonenaustauschquote bestimmt.

3. EXPERIMENTELLE METHODEN

a) Das Einfüllen der Cellulose in Kernresonanzröhrchen und das Trocknen der Cellulose

Wie in Abschnitt II 2 berichtet, wurde die verwendete Cotton-Cellulose (Ce) in einem verschraubten Plastikgefäß aufbewahrt. Für jeden Einzelversuch wurden dem Plastikgefäß 150-200 mg Ce entnommen und in ein Bechergefäß (aus Glas bestehend, Durchmesser ungefähr 4 cm) gegeben. Der Boden des Gefäßes war dann jeweils mit etwa 2 mm locker gepackter Ce bedeckt. Diese wurde zunächst unter normalem Luftdruck bei ungefähr 104 °C über Phosphorpentoxid-Trockenmittel mit Feuchtigkeitsindikator (Firma Merck) in einem Exsikkator 2 h lang getrocknet. Als Exsikkatoren dienten handelsübliche, mit Siliconkautschukringen abgedichtete Einweckgläser. Die Abkühlung der Gläser erfolgte in einer Trockenbox. Die Siliconkautschukringe hielten so dicht, daß das Öffnen der Gläser meist mühsam war.

In der Trockenbox waren das Trockenmittel und ein Luftumwälzer aufgestellt. Die Dichtigkeit der Box wurde qualitativ durch Beobachtung der vom Trockenmittel aufgenommenen Wassermenge kontrolliert. Kritische Arbeitsschritte erfolgten nur, falls das aufstehende Phosphorpentoxid über etwa 2 h keinerlei optisch sichtbare Veränderungen zeigte.

Die von der Firma Glas-Triebl (Mannheim) bezogenen Kernresonanzröhrchen (Länge 180 mm, lichter Durchmesser etwa 4 mm) wurden mit Äthylalkohol nachgereinigt und über KC-Trockenperlen (Hersteller Kali-Chemie AG) bei 150-200 °C getrocknet. In der Trockenbox wurde in das mit Ce zu füllende Kernresonanzröhrchen zunächst ein Knochennagel (in der Medizin zum Nageln von Knochenbrüchen verwandt) coaxial eingeführt, anschließend Ce in möglichst gleichmäßiger Packungsdichte bis zu einer

Höhe von 40 mm eingefüllt, der Nagel vorsichtig herausgezogen und das mit Ce gefüllte Röhrchen in eine Trockenpistole (Modell Gi 40 der Firma Chem. Techn. Spezialgeräte, Wankendorf) gelegt. Der Nagel hatte einen Durchmesser von 1 mm und war etwas länger als die Kernresonanzröhrchen. Durch die „Nageltechnik“ bleibt über die gesamte Höhe von 40 mm ein koaxialer Hohlraum, der es bei der nachfolgenden Injektion ermöglicht, die Kanüle in Ce einzuführen ohne dabei die homogene Massenverteilung zu stören. Die eigentliche Trocknung erfolgte dann über 2,5 h bei ungefähr 104 °C unter einem Druck von $0,133 - 0,0133 \text{ N m}^{-2}$ ($10^{-3} - 10^{-4}$ Torr). Die Menge der in verschiedene Kernresonanzröhrchen eingebrachten, getrockneten Ce schwankte zwischen 100 und 110 mg.

b) Das Herstellen der Lösung Deuteriumoxid / interner Standard und die Injektion der Lösung

Der Isotopenaustausch wurde in einer Austauschlösung vorgenommen, von der zu erwarten ist, daß die zugänglichen OH-Protonen von Ce praktisch vollständig gegen Deuteronen ausgetauscht werden. Die Auswahl der Lösung erfolgte unter zwei Gesichtspunkten:

1. Sie sollte aus gängigen Reagenzien leicht herstellbar sein.
2. Für den Intensitätsvergleich der OH-Protonenresonanz sollte sie nur ein weiteres Protonensignal zeigen, das in Hinblick auf die Auswertung der Spektren von der OH-Protonenresonanz genügend weit entfernt ist und das andererseits beim Arbeiten mit einer Bandbreite von 500 Hz gemeinsam mit dem OH-Protonensignal registriert wird.

Es wurde Deuteriumoxid gewählt, dem als interner Standard 1 Mol% tertiäres Butanol bzw. 0,5 Mol% Tetramethylharnstoff beigegeben war.

Das für die Deuterierung der Ce verwendete Deuteriumoxid vom Reinheits-

grad Uvasol besaß nach Angabe der Herstellerfirma Merck einen Deuterierungsgrad von 99,75 %. Bei jeder Versuchsserie wurde der Deuterierungsgrad des aus dem Vorratsgefäß entnommenen Deuteriumoxids durch kernmagnetische Messung kontrolliert; alle Kontrollmessungen ergaben einen Deuterierungsgrad von 99,7 Atom%.

Bei der Herstellung der Injektionslösung wurden jeweils 4 ml Deuteriumoxid, dem als interner Standard 1 Mol% tertiäres Butanol bzw. bei einer Vergleichsmessung 0,5 Mol% Tetramethylharnstoff zugegeben wurden, in ein etwa 12 ml fassendes Schraubgefäß aus Glas gefüllt. Der Schraubverschluß der Gefäße war mit Siliconkautschuk (Firma Wacker) ausgegossen und mit einer Teflonscheibe von 0,2 mm Dicke abgedeckt, so daß die Injektionslösung bzw. ihr Dampf nur Kontakt mit Glas bzw. mit Teflon besaß. Die mit wäßriger Restlösung gefüllten und in der Trockenbox aufbewahrten Schraubgefäße zeigten auch über längere Zeit keine Gewichtsänderung, so daß hieraus auf hinreichende Dichtigkeit der Schraubverschlüsse geschlossen wird. Alle Messungen wurden mit frisch hergestellten Injektionslösungen durchgeführt.

Das Einspritzen der Lösung Deuteriumoxid / interner Standard in die vakuumgetrocknete Ce im Reagenzröhrchen erfolgte mit einem 1 ml fassenden Injektor. In die auf eine Länge von 40 mm verteilte Ce wurden jeweils 0,40 ml Lösung injiziert. Um eine homogene Deuterierung zu erzielen, sind zwei Dinge zu beachten:

- (1) Man muß vermeiden, daß durch zu rasches Einspritzen Lösung durch Ce-Fasern an benachbarte Stellen hindurchgepreßt wird.
- (2) Man muß in der Mitte der eingefüllten Ce, also bei Millimeter 20 die Injektion beginnen und symmetrisch zur Mittellage nach oben und unten fortsetzen. In folgender Reihenfolge wurden je 0,025 ml

an den Stellen

				20					
				10				30	
			35	25			15	5	
2,5	7,5	12,5	17,5			22,5	27,5	32,5	37,5 mm

injiziert, weitere 0,025 ml wurden nach Gefühl auf die Stellen 0 und 40 mm verteilt.

Bei Nichtbeachtung der beiden Punkte sind die an verschiedenen Stellen der Probe gemessenen Protonenaustauschquoten ortsabhängig. Die Probe homogenisiert sich dann erst nach ungefähr 20 Stunden. Da von den 40 mm des mit Ce und Lösung gefüllten Röhrchens mit dem benutzten Kernresonanzspektrometer Varian A-60 A wegen der Abbrucheffekte nur die mittleren 20 mm zuverlässig meßbar sind, ist die Auswertung einer nicht homogenisierten Probe problematisch.

Der gesamte Einspritzvorgang dauerte jeweils 150 - 180 s. Die in dem Injektor verbleibenden 0,60 ml Lösung wurden zur Messung der Protonenausgangskonzentration in ein zweites Kernresonanzröhrchen gegeben. Nach dem Einspritzen wurden die Röhrchen abgeschmolzen.

c) Wägungen

Die anfallenden Differenzwägungen wurden mit einer Sartorius-Analysenwaage der Typenbezeichnung 2474 durchgeführt. Von der Herstellerfirma ist die Standardabweichung mit 0,01 mg angegeben. Es zeigte sich ein trivialer, doch leicht übersehbarer Befund:

Ein abgeschmolzenes, an Zimmerluft gelagertes Kernresonanzröhrchen wird um etwa 0,3 mg leichter, falls man es unmittelbar vor dem Wägen

mit einem Wildlederlappen abreibt. Um den relativen Fehler der Differenzwägung zu minimalisieren, wurden deshalb alle Wägungen in seidenen Handschuhen ausgeführt und die an kritischen Glasflächen sorbierten Oberflächenfilme durch Reiben mit einem Wildlederlappen standardisiert. Alle Differenzwägungen erfolgten in möglichst kurzen Zeitabständen; von einer Korrektur der Auftriebsänderung infolge der Änderung des äußeren Luftdruckes wurde abgesehen.

d) Das Aufnehmen der Spektren

Für das Aufnehmen der Spektren war von Herrn Professor Dr. H. Wagner in entgegenkommender Weise gestattet worden, im Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München das Kernresonanzspektrometer Varian A-60 A mitzubেনutzen. Mit diesem Gerät wurden – mit Ausnahme der innerhalb des Langzeitversuches mit $i = 11$ und $i = 12$ bezeichneten Messungen – alle Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse des Langzeitversuches sind in Tabelle II 5/1 mitgeteilt. Wegen Überlastung des Gerätes wurden während des Langzeitversuches bei den Versuchszeiten von 868 h und 1035 h die Absorptionskurven an dem Spektrometer A-60 A des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München gemessen. Alle Spektren sind selbst aufgenommen.

Zunächst wurden aus den Integralkurven und den bekannten Einwaagen die OH-Protonen der Injektionslösung Deuteriumoxid / interner Standard bestimmt. Die von Ce ausgetauschten OH-Protonen wurden unmittelbar in dem System Deuteriumoxid / Ce / interner Standard gemessen. Unter den Versuchsbedingungen zeigen die Absorptionskurven Halbwertsbreiten von etwa 25 Hz. Die entsprechenden Integralkurven sind dann nicht mehr sicher auswertbar. Die Anzahl der von Ce ausgetauschten Protonen wurde deshalb aus den Absorptionsspektren ermittelt.

α) Die Integralkurven der Lösung Deuteriumoxid / interner Standard

Die Abbildung II 3/1 zeigt Integralkurven von Deuteriumoxid, dem als interner Standard 0,995 Mol% tertiäres Butanol (im folgenden mit TBA abgekürzt) beigelegt sind. Die Temperatur an der Meßstelle wurde aus dem Absorptionsspektrum einer Methanol/Wasser-Lösung unter Verwendung des in (12) gegebenen Diagramms bestimmt; sie beträgt 33 - 35 °C. Bei dieser Temperatur tauschen die OH-Protonen des TBA mit den Restprotonen des Deuteriumoxids so schnell aus, daß vom Spektrometer nur ein OH-Protonensignal registriert wird. Die Integralkurven der Abbildung II 3/1 wurden bei einem „Sweep Offset“ * von - 56 Hz aufgenommen, die „Sweep Time“ betrug 100 s, die „Sweep Width“ 500 Hz. Besonders sorgfältig wurden die „Curvature“, die Detektorphase und das H_1 -Feld eingestellt.

Eichmessungen mit TBA vom Reinheitsgrad pro analysi hatten ergeben, daß das arithmetische Mittel der Meßwerte besonders nahe am Sollwert liegt, falls man die Spektren sowohl in Richtung steigender als auch in Richtung fallender Feldstärke aufnimmt. Es wurden deshalb in jeder Feldrichtung 5 Integralkurven gefahren. Die in mm gemessenen Höhendifferenzen $H(OH)$, bzw. $H(CH_3)$, entsprechen den Intensitäten der OH-, bzw. CH_3 -Protonen. Man erhält dann für das Verhältnis

$$J = \frac{H(OH)}{H(CH_3)}$$

10 Einzelwerte. Aus ihrem arithmetischen Mittel $\bar{J}$ und den bekannten

* Bei der Besprechung der Spektrometerdaten und der statistischen Auswertverfahren wurden einige in der englischen Sprache eingeführte termini technici unübersetzt übernommen.

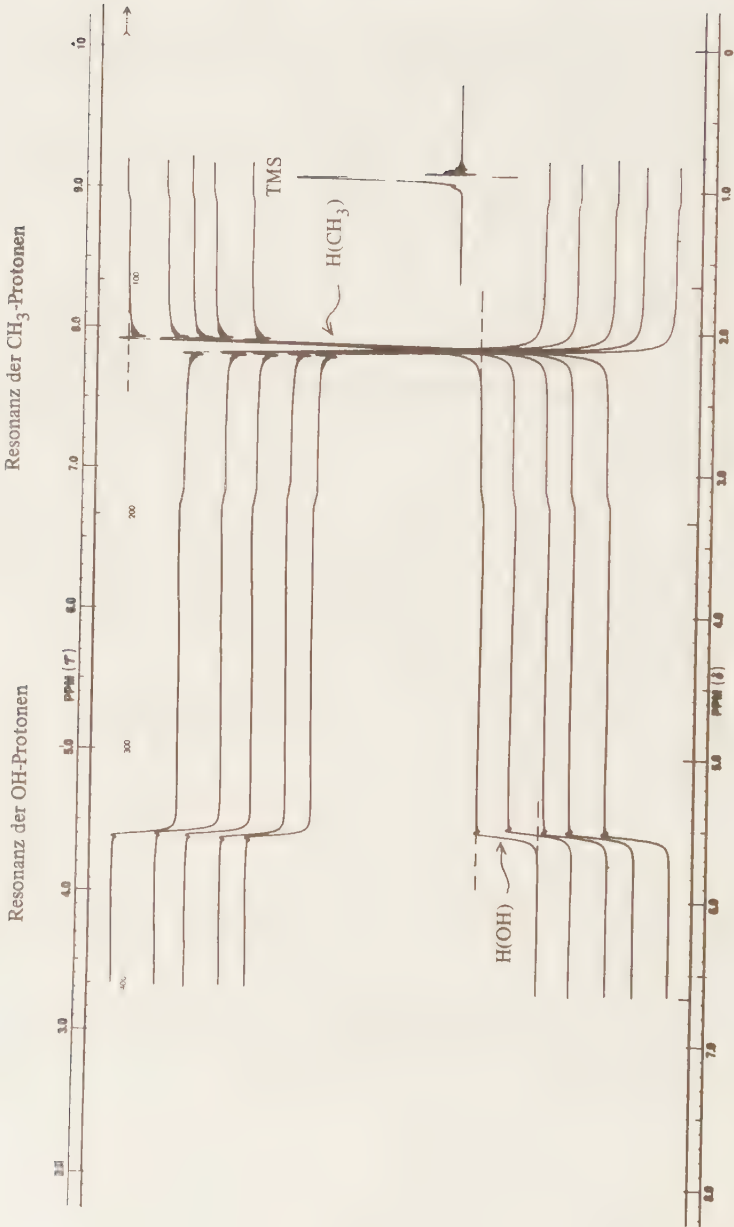


Abbildung II 3/1: Integralkurven des Systems
Deuteriumoxid/tertiäres Butanol

Einwaagen folgt durch einfache Rechnung der Betrag der Protonenanfangskonzentration des Deuteriumoxids. In Abschnitt II 4a ist an einem Beispiel gezeigt, wie man so bei Verwendung von TBA als internem Standard den Deuterierungsgrad des Deuteriumoxids bestimmt.

β) Die Absorptionsspektren des Systems Deuteriumoxid / Cotton-Cellulose / tertiäres Butanol

Um die Anwendbarkeit des in Abschnitt II 4b dargestellten Auswertverfahrens abzusichern, wurden die Versuchsparameter variiert; und zwar wurden folgende Parameter gewählt, bzw. verändert:

1. als interner Standard a) tertiäres Butanol (TBA)
 b) Tetramethylharnstoff (TMH);
2. Änderung des H_1 -Feldes und der Spinnerfrequenz;
3. Änderung der Meßstelle an einem Kernresonanzröhrchen (Die Röhrchen sind bis zu einer Höhe von 40 mm mit Ce und Austauschlösung gefüllt; die Absorptionsspektren wurden jeweils an den Stellen 10, 15, 20, 25 , 30 mm aufgenommen.);
4. Vergleichsmessungen an mehreren Röhrchen;
5. Wechsel des Spektrometers (Wie bereits erwähnt, wurde bei zwei Meßserien das Spektrometer gewechselt).

Die Abbildungen II 3/2, II 3/3 und II 3/4 zeigen Absorptionsspektren des Systems $D_2O/Ce/TBA$. Die Spektren der drei Abbildungen wurden an derselben Stelle eines Kernresonanzröhrchens unmittelbar hintereinander aufgenommen. Bezogen auf die Formeleinheit von $Ce - C_6H_{10}O_5$ – liegen die Molverhältnisse

$$\begin{aligned} D_2O : Ce : TBA &= 21,3 : 0,621 : 0,212 \\ &= 34,4 : 1 \quad : 0,342 \quad \text{vor.} \end{aligned}$$

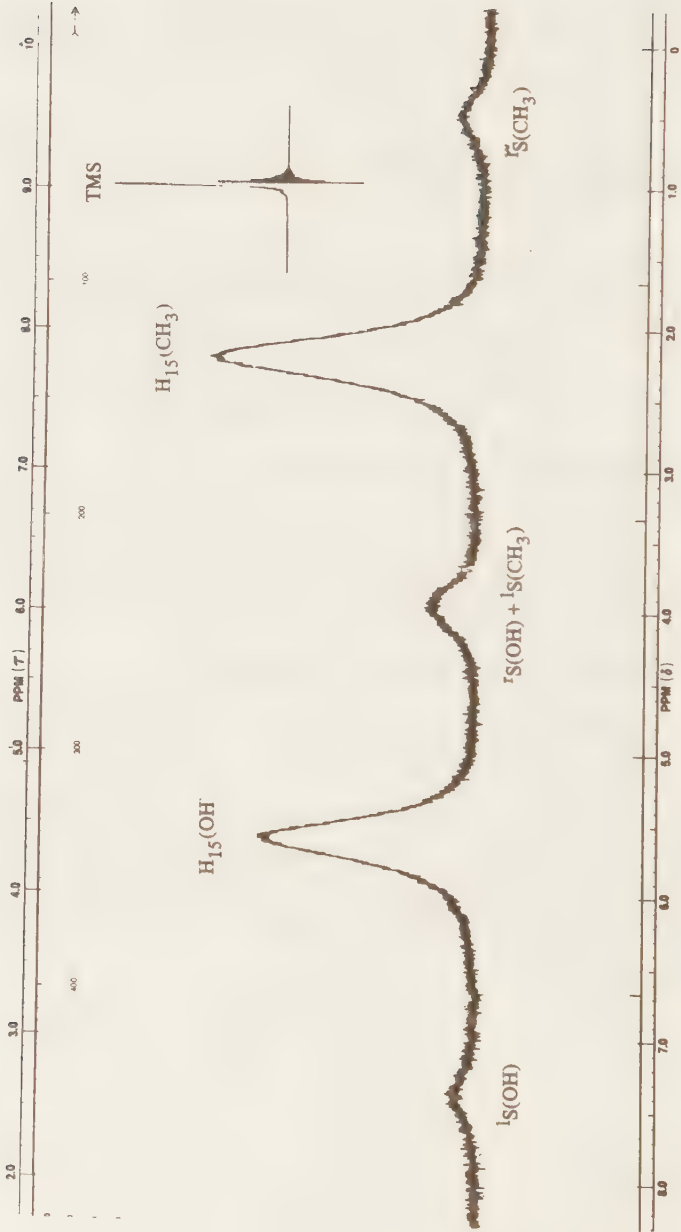


Abbildung II 3/2: Absorptionsspektrum des Systems
Deuteriumoxid/Cotton-Cellulose/tertiäres Butanol
bei Standardeinstellung

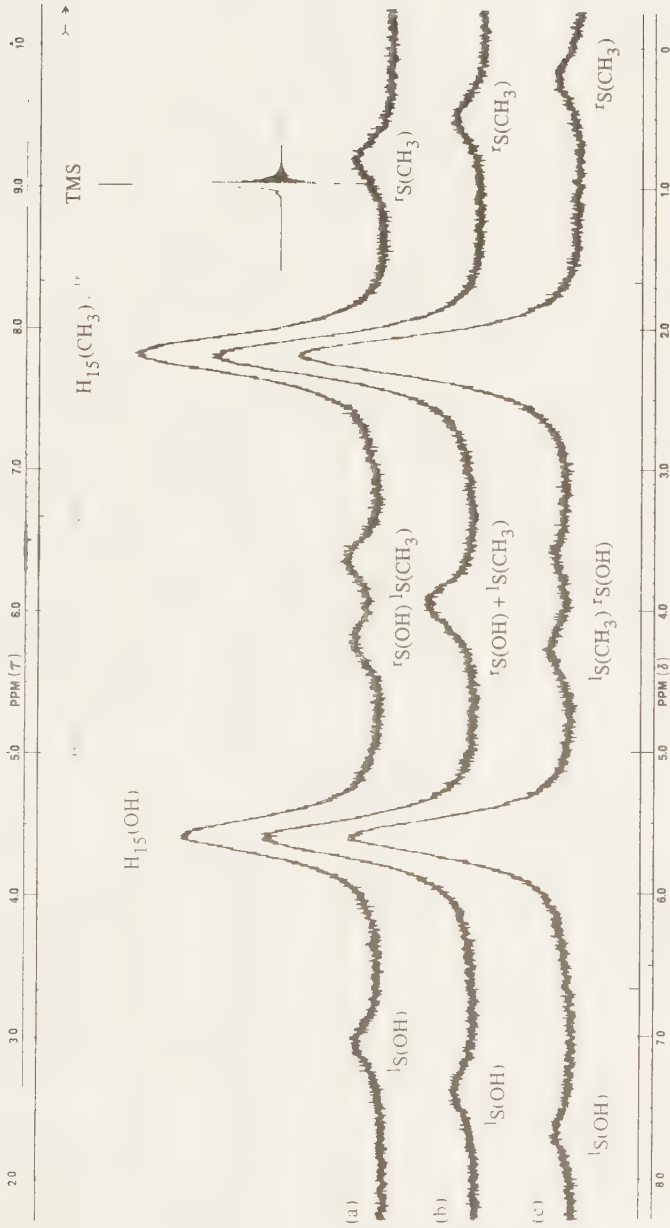


Abbildung II 3/3: Absorptionsspektren des Systems
Deuteriumoxid/Cotton-Cellulose/tertiäres Butanol
bei veränderter Spinnerfrequenz f: $f(a) < f(b) < f(c)$

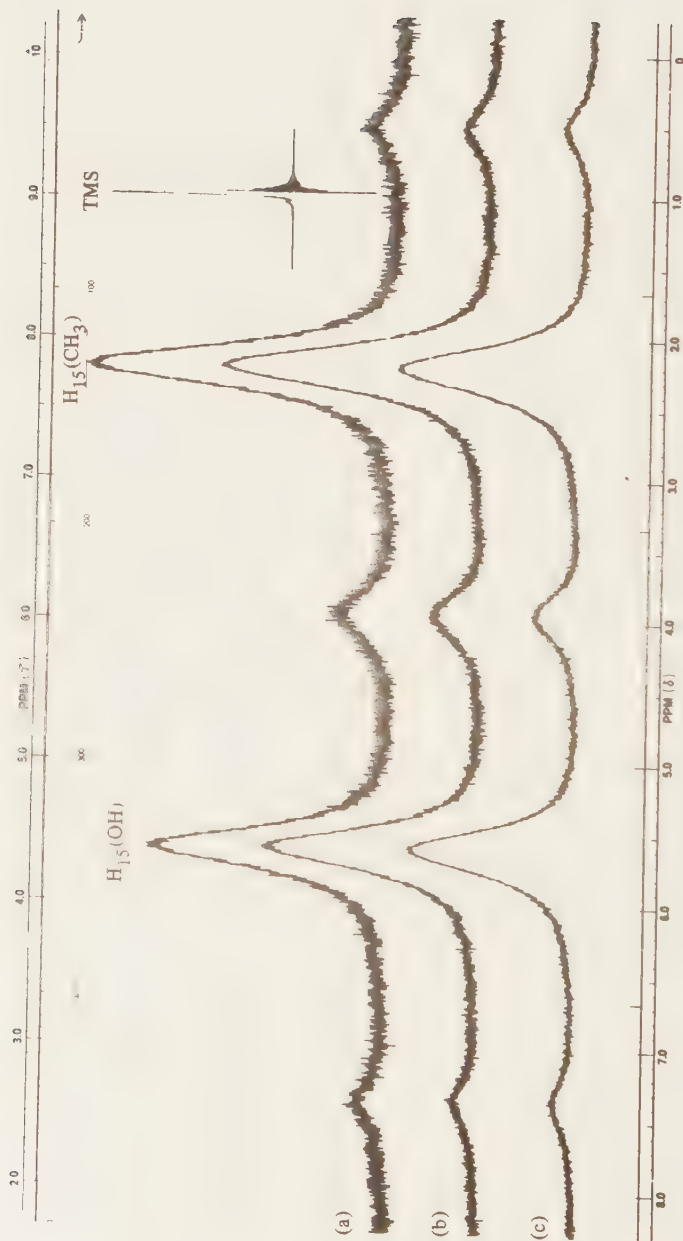


Abbildung II 3/4: Absorptionsspektren des Systems
Deuteriumoxid/Cotton- α -cellulose/tertiäres Butanol
bei verändertem H_1 -Feld: $H_1(a) < H_1(b) < H_1(c)$

Folgende Spektrometereinstellungen wurden beim Aufnehmen der sieben Spektren konstant gehalten:

Temperatur an der Meßstelle: 33 - 35 °C;
„Sweep Time“ : 500 s, „Sweep Width“ : 500 Hz,
„Sweep Offset“ : - 60 Hz, „Spektrum Amplifier“ : 80.

Nachstehend werden die den drei Abbildungen zugrunde liegenden experimentellen Details, insbesondere die Unterschiede der sieben Spektren, dargestellt:

Die **Abbildung II 3/2** zeigt ein Standardspektrum, dessen Auswertung in Abschnitt II 4b behandelt ist. Es wurde bei einer mittleren Spinnerfrequenz und einem H_1 -Feld aufgenommen, dessen Einstellung im übernächsten Abschnitt anhand der **Abbildung II 3/4** besprochen wird. Der mit $H_{15}(OH)$ bezeichnete Peak ist der Resonanz der OH-Protonen, der mit $H_{15}(CH_3)$ bezeichnete der Resonanz der CH_3 -Protonen zuzuordnen. Der Index 15 soll darauf hinweisen, daß das Spektrum an der Stelle 15 mm des herausgegriffenen Kernresonanzröhrchens aufgenommen wurde. Der Quotient A_{15} der beiden Flächen unter den Absorptionskurven beträgt

$$A_{15} = \frac{H_{15}(OH)}{H_{15}(CH_3)} = 0,810$$

Das Spektrum wurde 144 h nach der Injektion der Austauschlösung aufgenommen. In Hinblick auf das in Abschnitt II 4b behandelte Auswertverfahren waren die Ausgangskonzentrationen so gewählt, daß während der Versuchszeit die Quotienten A um den Wert 1 pendeln. Die drei kleineren Peaks erweisen sich als Seitenbanden.

In **Abbildung II 3/3** ist das mit (b) bezeichnete Spektrum unmittelbar nach dem in **Abbildung II 3/2** gezeigten aufgenommen worden; alle Einstellungen blieben unverändert. Das Spektrum (a) der **Abbildung** wurde bei verringerter, das Spektrum (c) bei vergrößerter Spinnerfrequenz aufgenommen. Für die drei Spinnerfrequenzen gilt dann die Beziehung

$$f(a) < f(b) < f(c) .$$

Aus der von der Spinnerfrequenz abhängigen Verschiebung der kleinen Peaks folgt, daß es sich bei den mit $^1\text{S}(\text{OH})$, $^1\text{S}(\text{OH})$, $^1\text{S}(\text{CH}_3)$ und $^1\text{S}(\text{CH}_3)$ bezeichneten Peaks um Seitenbanden handelt.

Anhand der **Abbildung II 3/4** sei nun die Einstellung des H_1 -Feldes erläutert. Bekanntlich verschlechtert sich bei zu klein eingestelltem H_1 -Feld das Signal-Rausch-Verhältnis, während bei zu groß gewähltem H_1 -Feld magnetische Sättigung eintritt, d.h. die gemessenen Intensitäten werden frequenzunabhängig. Die optimale Einstellung wird bei der Aufnahme von Spektren gangiger Flüssigkeiten durch Beobachtung eines „Ringing“-Effektes an den Flanken der Resonanzpeaks erreicht. Bei Absorptionskurven mit Halbwertsbreiten von ungefähr 25 Hz ist jedoch der „Ringing“-Effekt nicht mehr beobachtbar. Es wurde deshalb das H_1 -Feld bei Konstanthaltung der übrigen Parameter von kleinen zu größeren Werten variiert. Solange die gemessenen Protonenaustauschquoten unabhängig von dem gewählten H_1 -Feld sind, befindet man sich außerhalb des Bereichs der magnetischen Sättigung. **Abbildung II 3/4** zeigt drei Spektren, die bei verschiedenen H_1 -Feldern gefahren sind. Die Spektren (b) der **Abbildungen II 3/3** und **II 3/4**, sowie das Spektrum der **Abbildung II 3/2** wurden mit denselben Spektrometereinstellungen aufgenommen. (Während des Aufnehmens der Spektren erfolgte lediglich eine geringe Nachjustierung der Detektorphase, deren Diskussion jedoch in diesem Zusammenhang vernachlässigbar erscheint.) Das H_1 -Feld

war auf die Stelle justiert, an der bei dem benutzten Spektrometer der Wert 0,05 mG aufgedruckt ist. Wie Vergleichsmessungen an einem anderen Spektrometer Varian A-60 A zeigten, besitzt dieser Zahlenwert nur relative Bedeutung. Das ist jedoch belanglos, da der unbekannte Absolutwert des H_1 -Feldes nicht in die Rechnung eingeht. Das Spektrum (a) der Abbildung II 3/4 wurde bei der Einstellung von 0,025 mG und das Spektrum (c) bei der Einstellung von 0,1 mG aufgenommen. Wie in Abschnitt II 4d gezeigt wird, besteht zwischen den Quotienten A(a) und A(b), die aus den Flächen der Absorptionsspektren (a) bzw. (b) gebildet werden, kein signifikanter Unterschied, während sich der Quotient A(c) der beiden Flächen des Spektrums (c) um 10 - 11 % von den beiden Quotienten A(a) und A(b) unterscheidet. Dieser Unterschied vergrößert sich bei weiterer Vergrößerung des H_1 -Feldes. Offensichtlich liegen für das System $D_2O/Ce/TBA$ bei der Einstellung von 0,1 mG bereits Sättigungserscheinungen vor.

γ) Die Absorptionsspektren des Systems Deuteriumoxid / Cotton-Cellulose / Tetramethylharnstoff

Die Abbildung II 3/5 zeigt ein weiteres Absorptionsspektrum. Als interner Standard wurden hier dem Deuteriumoxid 0,5 Mol% Tetramethylharnstoff zugegeben. Offensichtlich ist der Abstand zwischen dem OH- und dem CH_3 -Signal kleiner als bei Verwendung von TBA als internem Standard. Die Spinnerfrequenz ist so eingestellt, daß sich die Seitenbande $^1S(CH_3)$ mit dem OH-Protonen-Peak und die Seitenbande $^1S(OH)$ mit dem CH_3 -Protonen-Peak superponieren.



Abbildung II 3/5: Absorptionsspektrum des Systems
Deuteriumoxid/Cotton-Cellulose/Tetramethylharnstoff

e) Die Untersuchung von Kondensfilmen an der Innenwandung der Kernresonanzröhrchen

An 6 Kernresonanzröhrchen wurden die Austauschquoten über 2550 h gemessen. Die abgeschmolzenen Röhrchen sind 165 - 170 mm lang. Über der feuchten Ce stellt sich Sättigungsdampfdruck ein, und bedingt durch gelegentliche Temperaturschwankungen * kondensieren somit im Laufe der Zeit an der Innenwandung der Röhrchen Molekeln der Austauschlösung zu kleinen Tröpfchen. Bei der Langzeitmessung war deshalb zu untersuchen, ob durch diese Kondensation die Austauschlösung entmischt und damit die Messung verfälscht wird. Um diese Frage zu klären, wurden die 6 Kernresonanzröhrchen nach 148 h Versuchszeit in 2 Gruppen zu je 3 Röhrchen unterteilt. Jeweils nach den kernmagnetischen Messungen wurden die Röhrchen der Gruppe 1 bis zur Höhe ihrer Füllung mit feuchter Ce von außen mit Zellstoff umwickelt und dieser etwa 2 h lang mit Äthylalkohol getränkt. Durch den Verdunstungseffekt bildet sich in den beiden Teilen der Röhrchen ein Temperaturunterschied aus. Die an der Innenwandung der Röhrchen haftenden Tröpfchen kondensieren dadurch so vollständig in die feuchte Ce zurück, daß mit einer Lupe keinerlei Kondensfilme mehr sichtbar sind. Die Röhrchen der Gruppe 2 blieben unbehandelt. Wie in Abschnitt II 4e unter Anwendung eines sequentiellen Testverfahrens gezeigt ist, besteht zwischen den über 2550 h gemessenen Protonenaustauschquoten der beiden Gruppen kein signifikanter Unterschied.

* Beim Aufnehmen der Absorptionsspektren lag die Temperatur an der Meßstelle der Röhrchen um etwa 10 °C über der jeweiligen Raumtemperatur. Zwischen den Messungen wurden die Röhrchen in einem verschlossenen Dewargefäß aufbewahrt; dadurch werden zwar die üblichen Schwankungen der Raumtemperatur geglättet, aber nicht aufgehoben.

f) Das Mischungsverhältnis Deuteriumoxid / Cellulose

In den 6 Kernresonanzröhrchen des Dauerversuches schwankten die Mol-verhältnisse D_2O/Ce zwischen 34 : 1 und 36 : 1. Um zu prüfen, ob die gemessenen Austauschquoten von dem gewählten D_2O/Ce -Verhältnis unabhängig sind, wurden in Ergänzung zu dem Dauerversuch die Austauschquoten bei den Mischungsverhältnissen 30 : 1 und 40 : 1 gemessen. Die gefundenen Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Ergebnissen des Dauerversuches überein. Die beiden Mischungsverhältnisse 30 : 1 und 40 : 1 waren aus folgenden Gründen gewählt worden:

1. Bei einem D_2O/Ce -Verhältnis, das wesentlich größer als 40 : 1 ist, tritt Entmischung ein; ein Teil der injizierten Austauschlösung steht dann über der feuchten Ce. Das Auswertverfahren setzt jedoch ein homogenes Mischungsverhältnis von D_2O und Ce voraus.
2. Ist das Mischungsverhältnis merklich kleiner als 30 : 1, so wird es mühsam, bei der Injektion eine homogene Mischung zu erreichen; außerdem verschlechtert sich in den Absorptionsspektren das Signal-Rausch-Verhältnis.

g) Vernachlässigung von Schwankungen der Raumtemperatur

In einem Vorversuch war an 6 Kernresonanzröhrchen der Protonenaustausch über 291 h gemessen worden. In der Zeit zwischen den Messungen wurden die Röhrchen in Einhängthermostaten aufbewahrt, und zwar je 2 bei 15 °C, 25 °C und 35 °C. Innerhalb der Meßgenauigkeit war zwischen den Werten der drei Gruppen kein Unterschied festzustellen. Die Schwankungen der Raumtemperatur von 18 °C - 26 °C wurden deshalb bei der Messung der Protonenaustauschquoten vernachlässigt.

4. VERFAHREN DER VERSUCHSPLANUNG UND -AUSWERTUNG

a) Das Auswerten der Integralkurven

In diesem Abschnitt wird an einem Beispiel dargestellt, wie aus den eingewogenen Substanzmengen und den in Abbildung II 3/1 gezeigten Integralkurven der Deuterierungsgrad des verwendeten D_2O bestimmt wurde: In der Trockenbox waren in ein Schraubgefäß 110,0 mMol D_2O (= 2,203 g) und 1,095 mMol TBA (= 0,0812 g) eingebracht worden. Von dieser Lösung wurden 0,6 ml in ein Kernresonanzröhrchen abgefüllt. Unmittelbar nach dem Einfüllen wurden die Integralkurven der Abbildung II 3/1 und 10 weitere Kurven, die der numerischen Auswertung zugrunde liegen, aufgenommen. Die aus diesen Kurven erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle II 4/1 wiedergegeben.

In der Tabelle II 4/1 sind die in Richtung steigender bzw. fallender Feldstärke aufgenommenen Spektren jeweils zu einer Gruppe zusammengefaßt und mit $j = 1$, bzw. $j = 2$ bezeichnet. Der Zeilenindex i gibt die Numerierung der Einzelspektren einer Gruppe an. In der 1. bzw. 2. Spalte jeder Gruppe sind die den Resonanzen der OH- bzw. der CH_3 -Protonen entsprechenden Höhendifferenzen – gemessen in mm – eingetragen. Die aus diesen Werten berechneten Quotienten

$$J_{ij} = \frac{H_{ij}(OH)}{H_{ij}(CH_3)}$$

sind jeweils in der 3. Spalte aufgeführt.

Die Auswertung der Quotienten J_{ij} ist in Tabelle II 4/2 zusammengefaßt. Es

$\begin{array}{c c} j & i \end{array}$	$H_{i1}(OH)$	$H_{i1}(CH_3)$	J_{i1}	$H_{i2}(OH)$	$H_{i2}(CH_3)$	J_{i2}
1	26,5	150	0,1767	26	147	0,1769
2	27	147	0,1837	27	146	0,1849
3	26	148	0,1757	26,5	147	0,1803
4	25,5	151	0,1689	27	148	0,1824
5	26	147	0,1769	26	148	0,1757
S.j			0,8819			0,9002
$\bar{J}_j$			0,1764			0,1800
						$S.. = 1,7821$ $\bar{J}.. = 0,1782$

Tabelle II 4/1: Aus den Integralkurven erhaltene Meßwerte und
Ergebnisse

Variationsursache	FG	SQ	$\frac{SQ}{FG} = s^2$	σ^2
Z	$2 - 1 = 1$	$5 \sum_j (\bar{J}_j - \bar{J}..)^2 = 0,34 \cdot 10^{-4}$ $(= \frac{1}{5} \sum_j S_{\cdot j}^2 - \frac{1}{10} S^2_{..})$	$0,34 \cdot 10^{-4}$	$\sigma_0^2 + 5 \sigma_1^2$
I	$10 - 2 = 8$	$\sum_{i,j} (J_{ij} - \bar{J}_{\cdot j})^2 = 1,68 \cdot 10^{-4}$ $(= \sum_{i,j} J_{ij}^2 - \frac{1}{5} \sum_j S^2_{\cdot j})$	$0,21 \cdot 10^{-4}$	σ_0^2

Tabelle II 4/2: Zur Auswertung der aus den Integralkurven erhaltenen Ergebnisse

werden folgende Abkürzungen verwandt:

j-te Spaltensumme	: $\sum_i J_{ij}$	=	$S_{.j}$
Gesamtsumme	: $\sum_{i,j} J_{ij}$	=	$S_{..}$
j-tes Spaltenmittel	: $\frac{1}{5} S_{.j}$	=	$\bar{J}_{.j}$
Gesamtmittel	: $\frac{1}{10} S_{..}$	=	$\bar{J}_{..}$
Summe der Quadrate	: SQ		
Innerhalb der Gruppen	: I		
SQI	: $\sum_{i,j} (J_{ij} - \bar{J}_{.j})^2$		
Zwischen den Gruppen	: Z		
SQZ	: $5 \sum_j (\bar{J}_{.j} - \bar{J}_{..})^2$		
Anzahl der Freiheitsgrade	: FG		
Varianz der Stichprobe	: $\frac{SQ}{FG}$	=	s^2
Varianz der Grundgesamtheit	: σ^2		

Wie der Tabelle II 4/2 zu entnehmen ist, erhält man für die Varianz * innerhalb der Gruppen den Schätzwert $0,21 \cdot 10^{-4}$ und für die Varianz zwischen den Gruppen den Schätzwert $0,34 \cdot 10^{-4}$. Der Zahlenvergleich ergibt:

$$s_0^2 = \frac{1}{8} s_1^2.$$

* σ_0^2 ist die Varianz des Versuchsfehlers. $\sigma_0^2 + 5 \sigma_1^2$ bedeutet die Varianz zwischen den Gruppen, $5 \sigma_1^2$ entspricht dabei dem durch die jeweilige Feldrichtung verursachten Anteil.

Alle im Zusammenhang mit dieser Arbeit aufgenommenen Integralkurven zeigten zwischen s_0^2 und s_1^2 ein ähnliches Größenverhältnis. Bei dem Protonenaustausch an Cellulosefasern erhöht sich die OH-Protonenkonzentration der Austauschlösung bei Verwendung von TMH als internem Standard auf das 8- bis 12-fache, bei Verwendung von TBA auf das 3- bis 4-fache. Der Fehler, der bei der Messung der Ausgangskonzentration der OH-Protonen auftritt, ist daher klein gegenüber dem Gesamtfehler der Messung. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, ohne weitere Varianzanalyse die durch die Feldrichtung verursachte Varianz gegenüber der des Versuchsfehlers zu vernachlässigen.

Aus dem gefundenen Mittelwert $\bar{J}..$ und den bekannten Einwaagen von a mMol D_2O und b mMol TBA berechnet man nun leicht den im verwendeten D_2O enthaltenen Anteil von p mMol Protonen bzw. den Deuterierungsgrad des D_2O . Es gilt:

$$\begin{aligned}\frac{p+b}{9b} &= \bar{J}.. = 0,1782 \\ p &= (9 \cdot 0,1782 - 1)b = 0,6038 b \\ p &= 0,6612 \text{ mMol H.}\end{aligned}$$

Für den Deuterierungsgrad des D_2O folgt

$$1,000 - \frac{0,6612}{2 \cdot 110} = 1,000 - 0,003 = 0,997.$$

bzw. 99,7 Atom%.

b) Das Auswerten der Absorptionsspektren

α) Prinzipielle Überlegungen

Wie sich aus allgemeinen Überlegungen ergibt, besitzen in dem System Wasser / Cellulose bzw. in dem System Deuteriumoxid / Cellulose die Wasser- bzw. die Deuteriumoxidmolekeln bei einem Mischungsverhältnis von ungefähr 35 : 1 sehr unterschiedliche Beweglichkeit. Daraus folgt, daß die beobachteten Resonanzspektren durch Superposition zahlreicher Resonanzkurven entstehen, die sich beträchtlich in der Linienbreite, vermutlich auch in der Linienform, aber nur wenig in der chemischen Verschiebung unterscheiden. Dann ist von vornherein zu erwarten, daß die Absorptionskurven nicht scharf, sondern gleitend in die Basis des Rauschuntergrundes einmünden.

Hierin liegt die prinzipielle Schwierigkeit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode. Die Spektren wurden bei einer Bandbreite von 500 Hz aufgenommen. Das bedeutet, daß die an C_2 , C_3 und C_6 von Ce befindlichen OH-Protonen vom Spektrometer „nicht gesehen“ werden. Für einen Wassergehalt von 3 - 25 Gew.% (3 Gew.% entsprechen dem Verhältnis $H_2O : Ce = 0,28 : 1$ bzw. 25 Gew.% dem Verhältnis $H_2O : Ce = 3 : 1$) liegen über das System H_2O/Ce mehrere kernmagnetische Untersuchungen vor: z.B. von R.A. Pittmann und V.W. Tripp (3) und von E. Forslind (13) Breitlinienuntersuchungen, von T.F. Child (14) Relaxationszeitmessungen. Die zitierten Arbeiten zeigen übereinstimmend, daß in dem System Wasser / Cellulose bei einem Wassergehalt bis zu etwa 25 Gew.% die Beweglichkeit der Wassermolekeln im Vergleich zu den Verhältnissen im flüssigen Wasser weitgehend eingeschränkt ist. So findet Child bei dem H_2O/Ce -Verhältnis von 0,9 : 1 (ungefähr 10 Gew.%) für die longitudinale Relaxationszeit ein Minimum und einen steilen Anstieg der transversalen Relaxationszeit. Er

schließt daraus, daß bei dem genannten Konzentrationsverhältnis alle Wassermolekeln direkt an Ce sorbiert sind und daß dabei schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Glucoseringen durch stärkere Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekeln und Glucoseringen ersetzt werden. Diese „ersten Wassermolekeln“ werden vom Spektrometer Varian A-60 A ebenfalls nicht erfaßt.

Bei Zimmertemperatur werden von Ce ungefähr 25 Gew.% Wasser aus der Dampfphase aufgenommen. Bei Zunahme des Wassergehaltes ist zu erwarten, daß neben den sorbierten Wassermolekeln und denjenigen, die im Bereich von Kapillarkräften zwischen den Cellulosefibrillen liegen, auch „freies Wasser“ auftritt, dessen Protonenresonanz von dem benutzten Spektrometer in einem auswertbaren Signal registriert wird. Inwieweit mit dieser Vergrößerung des Wassergehaltes für die an Ce sorbierten Wassermolekeln eine Zunahme der freien Beweglichkeit einhergeht, bleibt als Frage offen. Die Absorptionsspektren wurden durchweg an Proben mit einem D_2O/Ce -Verhältnis von 34 : 1 bis 36 : 1 aufgenommen, d.h. der Cellulose wurde 11- bis 12mal so viel D_2O angeboten, wie sie bei Zimmertemperatur aus der Dampfphase maximal aufzunehmen vermag.

Der obere Teil der Absorptionskurven wird als gesichert angesehen; der unter dem oberen Teil der Kurven gelegene Flächenanteil heiße H , der unter den nur unsicher auswertbaren Flanken gelegene Flächenanteil sei ΔH . Die absoluten Werte von H und ΔH sind unbekannt, doch erscheint es wahrscheinlich, daß die Beziehung $H \gg \Delta H$ gilt. Die Menge des internen Standards war jeweils so gewählt, daß die Flächeninhalte „ $H(OH) + \Delta H(OH)$ “ und „ $H(CH_3) + \Delta H(CH_3)$ “ unter den Absorptionskurven der OH -, bzw. der CH_3 -Protonen angenähert gleich sind. Dann sollte man erwarten, daß die unbekannten Flächeninhalte $\Delta H(OH)$ und $\Delta H(CH_3)$ ebenfalls näherungsweise übereinstimmen und daß sie deshalb bei der Quotientenbildung vernachlässigt werden dürfen:

$$\frac{H(OH) + \Delta H(OH)}{H(CH_3) + \Delta H(CH_3)} \approx \frac{H(OH)}{H(CH_3)}$$

Es wäre von Interesse, die Größen $\Delta H(OH)$ und $\Delta H(CH_3)$ durch ein experimentelles Verfahren zu erfassen, das von der hier vorgestellten Methode unabhängig ist, z. B. durch die Kombination der mikroanalytischen C/H-Bestimmung nach F. Pregl mit einer massenspektrometrischen Bestimmung des H/D-Verhältnisses. In dieser Arbeit wird jedoch die Zulässigkeit der obigen Näherung durch ein indirektes Verfahren untersucht: Falls die Näherung zulässig ist, sollten die gefundenen Quotienten unabhängig sein von:

- a) dem benutzten Spektrometer,
- b) den in vernünftigen Grenzen variierten Spektrometereinstellungen,
- c) dem Auswertverfahren der Spektren,
- d) dem internen Standard,
- e) dem Mengenverhältnis D_2O/Ce ,
- f) der experimentellen Vorgeschichte des herausgegriffenen Kernresonanzröhrchens,
- g) der an dem Röhrchen gewählten Meßstelle.

β) Das Auswertverfahren

Zum Vergleich der unter den Absorptionskurven gelegenen Flächen wird eine Abschneidefrequenz eingeführt. Für eine solche Frequenz läßt sich zwar ein vernünftig erscheinendes Intervall abschätzen, in ihre spezielle Wahl

geht jedoch eine gewisse Willkür ein und es ist somit zu zeigen, daß der Quotient der Flächeninhalte unabhängig von der willkürlich gewählten Abschneidefrequenz ist. Zunächst sei für die Wahl der Abschneidefrequenz die Abschätzung einer oberen und unteren Schranke erläutert:

Für die Wahl der unteren Schranke k' werden die experimentell aufgenommenen Absorptionskurven mit Gaußkurven verglichen, die dieselbe maximale Ordinate $y_{\max}$ und angenähert dieselbe Standardabweichung besitzen.

Man findet für die Resonanzkurve der OH-Protonen eine Vergleichs-Gaußkurve* mit der Standardabweichung von $\sigma_G = 8-9$ Hz. Da zwischen den $3\sigma_G$ -Grenzen ($-3\sigma_G < X < 3\sigma_G$) 99,7 % der entsprechenden Verteilungsfunktion liegen, erscheint es angezeigt, für die Abschneidefrequenz (bezogen auf die Abszisse des Maximums der Resonanzkurve) die untere Schranke $|\pm k'| = 3 \cdot 9$ Hz zu wählen. Dabei entspricht in dem aufgenommenen Spektrum 1 Hz einem Millimeter.

Eine obere Schranke $|K'|$ läßt sich dem aufgenommenen Spektrum direkt entnehmen: Es wird eine Frequenz gewählt, bei der es gesichert erscheint, daß die Absorptionskurve bereits in den Rauschuntergrund einmündete. Bezogen auf das Maximum der OH-Protonen-Resonanz findet man aus dem Spektrum für die obere Schranke $|K'|$ einen Wert von 50 - 60 Hz.

Je nach der speziellen Form der Spektren unterliegen die gefundenen Werte von k' und K' gewissen Schwankungen. Es läßt sich jedoch aus dem Vergleich der zahlreich vorliegenden Spektren unter allen unteren Schranken $|k'|$ eine größte $|k|$ und unter allen oberen Schranken $|K'|$ eine kleinste $|K|$ abschätzen. Für die größte untere Schranke wurde der Wert $|k| = 30$ Hz, für die kleinste obere Schranke der Wert $|K| = 60$ Hz angesetzt.

Für Testmessungen wurden Abschneidefrequenzen von ± 30 Hz und ± 60 Hz gewählt. Die zahlreichen Routineauswertungen wurden mit Abschneidefre-

* Abbildung II 4/1

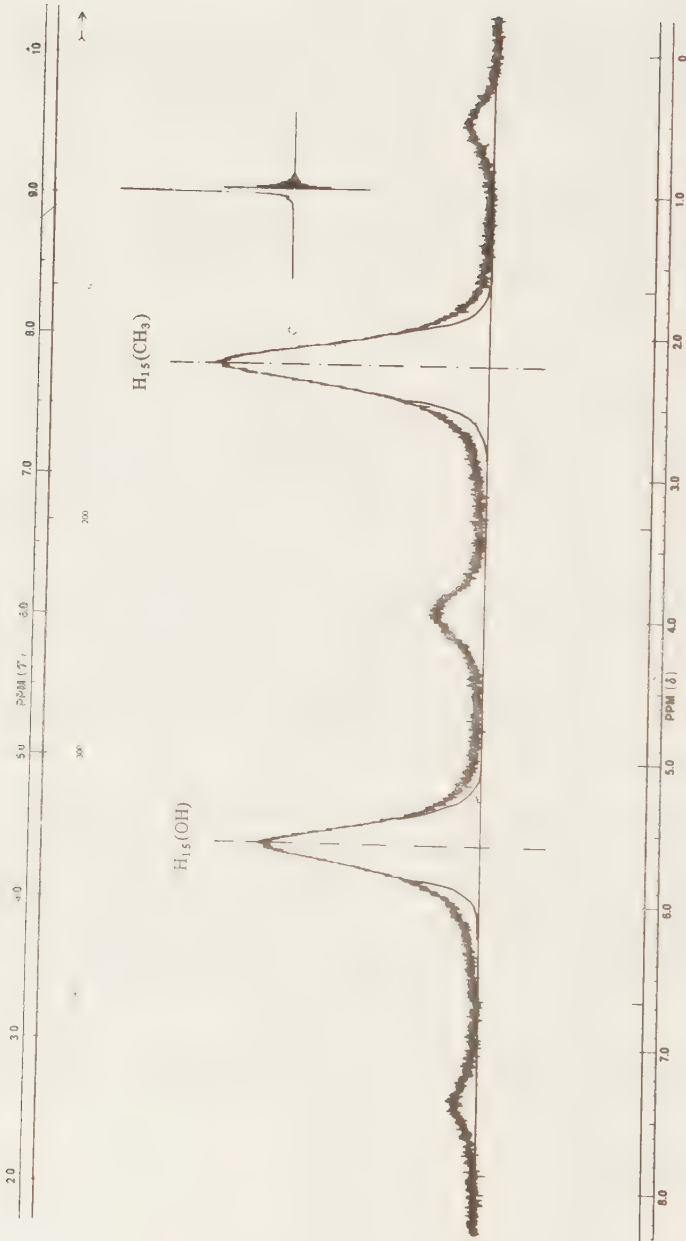


Abbildung II 4/1: Absorptionsspektrum des Systems Deuteriumoxid / Cotton-Cellulose /
tertiäres Butanol bei Standardemstellung mit Vergleichs-Gaußkurve

quenzen von ± 50 Hz durchgeführt.

Nach Festlegung der Abschneidefrequenz wird von dem oberen Teil der Absorptionskurven graphisch bis zur Basis des Rauschuntergrundes extrapoliert. Die so erhaltenen Flächen werden ausgeschnitten und durch Wägung der Quotient

$$A = \frac{H(OH)}{H(CH_3)}$$

bestimmt.

Schließlich wurde noch ein Auswertverfahren angewandt, das unabhängig von einer willkürlich gewählten Abschneidefrequenz ist. Das Verfahren stützt sich allein auf den oberen, als gesichert anzusehenden Teil der Absorptionsspektren und geht davon aus, daß der Flächeninhalt proportional dem aus Peakhöhe und Halbwertsbreite gebildeten Produkt sei.

c) Die Berechnung des Umsatzes R

Aus den bekannten Einwaagen und den aus den Spektren gefundenen A- und J-Werten erhält man durch einfache Rechnung die Anzahl der von Ce ausgetauschten OH-Protonen. Ein Kernresonanzröhrchen enthalte c mMol Ce, die in die injizierte Lösung z mMol Protonen austauschen. Wie in Abschnitt II 4a sind die in mMol gemessenen Mengen TBA mit b und die im D₂O enthaltenen mMol Restprotonen mit p bezeichnet. Dann gilt:

$$A = \frac{z + p + b}{9b}$$

$$J = \frac{P + b}{9b}$$

$$z = 9b(A - J).$$

Für den auf die Formeleinheit $C_6H_{10}O_5$ von Ce bezogenen Umsatz R folgt

$$R = \frac{z}{c}.$$

R gibt also an, wieviel OH-Protonen pro Glucoseanhydrideinheit ausgetauscht werden. Da eine Glukoseanhydrideinheit drei potentiell austauschbare OH-Protonen besitzt, bedeutet $R = 1,8$ demnach, daß Ce 60 % der vorhandenen OH-Protonen austauscht. Wegen der Normierung auf die Formeleinheit von Ce sind die mitgeteilten R-Werte dimensionslos. Die gefundenen R-Werte sind im allgemeinen von der Zeit t abhängig, die zwischen der Injektion der Austauschlösung und dem Aufnehmen der Absorptionsspektren verstrich. Soweit die Zeitabhängigkeit besonders hervorgehoben werden soll, wird im folgenden der Umsatz mit $R = R(t)$ bezeichnet.

Die Berechnung von R sei nun an einem speziellen Zahlenbeispiel aufgezeigt:

Die Absorptionsspektren der Abbildungen II 3/2, II 3/3 und II 3/4 wurden an einer Probe aufgenommen, die $c' = 100,7 \text{ mg Ce}$ und $443,0 \text{ mg D}_2\text{O}$ /TBA-Lösung enthält. Von 0,6 ml derselben Austauschlösung wurden die in Abbildung II 3/1 gezeigten und in Abschnitt II 4a ausgewerteten Integralkurven aufgenommen. Die Austauschlösung war durch Mischen von $2,203 \text{ g D}_2\text{O}$ ($= 110,0 \text{ mMol}$) mit $0,0812 \text{ g TBA}$ ($= 1,095 \text{ mMol}$) frisch hergestellt worden.

Somit enthält 1 g Austauschlösung 0,419 mMol TBA, bzw. 443,0 mg injizierte Austauschlösung enthalten $b = 0,212$ mMol TBA. Für A wurde aus den Absorptionsspektren der Wert 0,810 und für J aus den Integralkurven der Wert 0,178 erhalten. Die Spektren waren 144 h nach der Injektion der Austauschlösung aufgenommen worden. Bezeichnet man mit M das Molekulargewicht von Ce, so folgt:

$$R(t) = \frac{9b (A - J)}{\frac{c'}{M}}$$

und nach Einsetzen der aus den Einwaagen und Spektren bekannten Zahlenwerte, sowie des Molekulargewichtes $M = 162,15$ folgt

$$\begin{aligned} R(t = 144 \text{ h}) &= \frac{9 \cdot 0,212 \cdot 162,15 (0,810 - 0,178)}{100,7} \\ &= 1,94. \end{aligned}$$

d) Varianzanalyse der R-Werte

Es soll nun untersucht werden, ob die jeweilige Spektrometereinstellung oder das zufällig gewählte Auswertverfahren die gemessenen Protonenaustauschquoten, d.h. die R-Werte, relevant beeinflussen; damit ist gemeint, ob durch die Variation der genannten Parameter die Meßergebnisse Unterschiede zeigen, die größer sind als der Versuchsfehler. Das hier angewandte Verfahren der Varianzanalyse geht auf Sir Ronald A. Fisher zurück, eine Zusammenstellung der Originalarbeiten von R. A. Fisher findet man in (15).

α) Variierte Parameter

Um zu untersuchen, ob die durch den Flankenverlauf der Absorptionskurven hervorgerufene Unsicherheit die Messung verfälscht, wurde durch Änderung der **Spinnerfrequenz** der Flankenverlauf variiert und die bei verschiedenen Spinnerfrequenzen erhaltenen Meßwerte verglichen.

Bis auf die beiden in Abschnitt II 3 d erwähnten Ausnahmen wurden alle Absorptionsspektren bei einem **H_1 -Feld** aufgenommen, das an dem benutzten Spektrometer der Einstellung von 0,05 mG entspricht. Um abzusichern, daß bei dieser Einstellung noch keine magnetische Sättigung vorliegt, erfolgten Vergleichsmessungen bei der Spektrometereinstellung von 0,025 mG. Während des gesamten Verlaufs der experimentellen Arbeiten wurden in zufällig gewählten Abständen von 200 - 300 h Testmessungen bei der Einstellung von 0,025 mG wiederholt.

Die gefundenen R-Werte wurden für die drei Fälle verglichen, daß man bei der **Auswertung der Absorptionsspektren**

- a) eine Abschneidefrequenz von ± 30 Hz,
- b) eine Abschneidefrequenz von ± 60 Hz wählt,
- c) nur den oberen Teil der Spektren berücksichtigt.

β) Bezeichnungen

Die Abbildungen II 3/3 und II 3/4 zeigen Spektren, die an derselben Stelle eines Kernresonanzröhrchens aufgenommen wurden. In der nachfolgenden Varianzanalyse werden die aus den Abbildungen entnehmbaren Spinnerfrequenzen $f(a)$, $f(b)$ und $f(c)$ mit den Magnetfeldeinstellungen $H_1(a) = 0,025$ mG und $H_1(b) = 0,05$ mG kombiniert. Die Spektrometereinstellungen

„H ₁ (a), f(a)“	„H ₁ (a), f(b)“	„H ₁ (a), f(c)“
„H ₁ (b), f(a)“	„H ₁ (b), f(b)“	„H ₁ (b), f(c)“

sind (in gleicher Reihenfolge) mit Sp₁, Sp₂, Sp₃, Sp₄, Sp₅ und Sp₆ bezeichnet. Sp₅ entspricht der Standardeinstellung des H₁-Feldes bei 0,05 mG und der mittleren Spinnerfrequenz f(b). Diese Spektrometereinstellung wurde – abgesehen von Testversuchen – bei allen innerhalb dieser Arbeit aufgenommenen Absorptionsspektren beibehalten.

Die drei Auswertverfahren –

- a) Abschneidefrequenz von ±30 Hz,
- b) Abschneidefrequenz von ±60 Hz,
- c) Alleinberücksichtigung des oberen Teils der Spektren

sind (in gleicher Reihenfolge) mit v_{i1}, v_{i2} und v_{i3} benannt. Der Index i verweist auf die Spektrometereinstellung Spi.

Wie bereits erwähnt, wurden Standardspektren bei einer Abschneidefrequenz von ±50 Hz ausgewertet.

Die Absorptionsspektren wurden jeweils in den Höhen 10, 15, 20, 25 und 30 mm des bis zu 40 mm Höhe mit feuchter Ce gefüllten Kernresonanzröhrchens aufgenommen; die Meßstellen sind – ebenfalls in gleicher Reihenfolge – mit k = 1, 2, 3, 4, 5 bezeichnet.

γ) Zweistufig-hierarchische Varianzanalyse

Die Varianzanalyse wird aus zwei Gründen durchgeführt:

1. um Information über den Versuchsfehler zu erhalten,
2. um zu prüfen, ob bei Variation der Spektrometereinstellung und des Auswertverfahrens die an verschiedenen Stellen eines Kernresonanzröhrchens gemessenen R-Werte derselben Grundgesamtheit angehören.

Es erschien naheliegend, Wechselwirkungen zwischen den Spektrometereinstellungen und den Auswertverfahren zu vernachlässigen und die Meßwerte zweistufig-hierarchisch mit 5-facher Besetzung anzuordnen. In Tabelle II 4/3 sind die für 6 Spektrometereinstellungen und 3 Auswertverfahren an 5 Stellen eines Kernresonanzröhrchens erhaltenen Protonenaustauschquoten R_{ijk}^0 wiedergegeben. $R_{423} = 1,98$ z.B. bedeutet den bei dem H_1 -Feld von 0,005 mG und bei der Spinnerfrequenz $f(a)$ unter Anwendung einer Abschneidefrequenz von ± 60 Hz in der Höhe von 20 mm an dem herausgegriffenen Kernresonanzröhrchen gemessene R-Wert. Weiterhin sind in der Tabelle für die Werte der Spalten und Zeilen die Mittelwerte und die Standardabweichungen aufgeführt.

In Tabelle II 4/4 sind die um den Betrag 1,90 transformierten und anschließend mit 10^2 multiplizierten Meßwerte wiedergegeben. Für die numerische Rechnung – mit einem Tischrechner durchgeführt – erwies sich die Transformation als bequem und zeitsparend. Die Auswertung ist unter Verwendung der auf Seite 32 eingeführten Abkürzungen in Tabelle II 4/5 zusammengefaßt.

Der Tabelle ist zu entnehmen:

1. Der Schätzwert für die Standardabweichung des Versuchsfehlers (der Einzelmessung) beträgt:

$$s_k = \sqrt{9,489 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \cdot 10^{-2}.$$

Sp_i $i=1,...,6$	ν_{ij} $i=1,2,3$	$k=$					$\bar{R}_{ij}$	$10^2 s_{ij}$
		1	2	3	4	5		
1	1	1,99	1,96	2,01	1,93	1,90	1,958	4,44
	2	1,96	1,88	1,93	1,95	1,94	1,932	3,11
	3	1,93	1,91	1,96	1,90	1,93	1,926	2,30
2	1	1,93	1,96	1,91	1,96	1,89	1,930	3,08
	2	1,88	1,97	1,95	1,93	1,96	1,938	3,56
	3	1,96	1,98	1,96	1,97	1,94	1,962	1,48
3	1	1,97	1,92	1,95	1,93	1,95	1,944	1,95
	2	1,95	1,94	1,96	1,96	1,88	1,938	3,35
	3	1,94	1,93	1,89	1,94	1,94	1,928	2,17
4	1	1,94	1,97	1,99	1,98	1,94	1,964	2,30
	2	2,00	1,93	1,98	1,92	1,89	1,944	4,51
	3	2,00	1,99	2,00	1,93	1,92	1,968	3,96
5	1	1,93	1,93	1,95	1,90	1,90	1,922	2,17
	2	1,95	1,90	1,92	1,98	1,91	1,932	3,27
	3	1,96	1,99	1,93	1,93	1,96	1,954	2,51
6	1	1,92	1,94	1,97	1,97	1,96	1,952	2,17
	2	1,90	1,95	1,94	1,94	2,02	1,950	4,36
	3	1,92	1,97	1,97	1,93	1,94	1,946	2,30
$\bar{R}_{\cdot k}$		1,946	1,946	1,954	1,942	1,932	1,944	
$10^2 s_k$		3,22	3,11	3,11	2,43	3,40		

Tabelle II 4/3: R-Werte bei veränderten
Spektrometereinstellungen und
verschiedenen Auswertverfahren

Sp_i $i=1,...,6$	ν_{ij} $j=1,2,3$	$k =$					R_{ij}	R_{ij}^2	$R_{i..}^2$	$\sum_k R_{ijk}^2$
		1	2	3	4	5				
1	1	9	6	11	3	0	29	841		247
	2	6	-2	3	5	4	16	256		90
	3	3	1	6	0	3	13	169	3364	55
2	1	3	6	1	6	-1	15	225		83
	2	-2	7	5	3	6	19	361		123
	3	6	8	6	7	4	31	961	4225	201
3	1	7	2	5	3	5	22	484		112
	2	5	4	6	6	-2	19	361		117
	3	4	3	-1	4	4	14	196	3025	58
4	1	4	7	9	8	4	32	1024		226
	2	10	3	8	2	-1	22	484		178
	3	10	9	10	3	2	34	1156	7744	294
5	1	3	3	5	0	0	11	121		43
	2	5	0	2	8	1	16	256		94
	3	6	9	3	3	6	27	729	2916	171
6	1	2	4	7	7	6	26	676		154
	2	0	5	4	4	12	25	625		201
	3	2	7	7	3	4	23	529	5476	127

Tabelle II 4/4: Die transformierten R-Werte
der Tabelle II 4/3

VA	FG	SQ · 10 ⁴	$ 10^4 \frac{SQ}{FG} = s^2 $	ZP = σ^2
Z Sp _i	6 - 1 = 5	$\frac{1}{3 \cdot 5} \sum_i R_{i..}^2 - \frac{1}{6 \cdot 3 \cdot 5} R_{...}^2 =$ $\frac{1}{5} \sum_{i,j} R_{ij.}^2 - \frac{1}{3 \cdot 5} \sum_i R_{i..}^2 =$ $= 58,489$	11,698	$\sigma_k^2 + 5 \sigma_j^2 + 15 \sigma_i^2$
Z v _{ij}	6(3 - 1) = 12	$\sum_{i,j,k} R_{ijk}^2 - \frac{1}{5} \sum_{i,j} R_{ij.}^2 =$ $= 107,467$	8,956	$\sigma_k^2 + 5 \sigma_j^2$
I	6 · 3(5 - 1) = 72	$\sum_{i,j,k} R_{ijk}^2 - \frac{1}{5} \sum_{i,j} R_{ij.}^2 =$ $= 683,200$	9,489	σ_k^2

Zeichenerklärung:

VA: Variationsursache

ZSp_i: Zwischen den Spektrometereinstellungen

Zv_{ij}: Zwischen den Auswertverfahren

I: Innerhalb der Gruppen

FG: Freiheitsgrade

SQ: Summe der Quadrate

s²: Varianz der Stichprobe, Schätzwert

ZP: Zu schätzender Parameter

σ²: Varianz der Grundgesamtheit

Tabelle II 4/5:

Zur Varianzanalyse der R-Werte

Das bedeutet, unter der Annahme eines normalverteilten Meßfehlers ist bei hinreichend großem Stichprobenumfang zu erwarten, daß ungefähr $\frac{2}{3}$ aller Meßwerte zwischen $\bar{R} - s_k$ und $\bar{R} + s_k$ liegen.

2. Aus den für „ σ_k^2 “ und „ $\sigma_k^2 + 5 \sigma_i^2$ “ erhaltenen Schätzwerten folgt: Die unterschiedlichen Auswertverfahren haben keinen Einfluß auf die Meßgröße.

Zur Untersuchung des Einflusses der Spektrometereinstellungen wird die Nullhypothese H_0 postuliert:

H_0 := Die bei verschiedenen Spektrometereinstellungen gemessenen Austauschquoten gehören derselben Grundgesamtheit an, d.h. $\sigma_i^2 = 0$.

Um die These zu testen, wird der für den Quotienten

$$F = \frac{\sigma_k^2 + 5 \sigma_j^2 + 15 \sigma_i^2}{\sigma_k^2 + 5 \sigma_j^2}$$

erhaltene Schätzwert

$$f = \frac{11,698}{8,956} = 1,31$$

mit den tabellierten Werten einer F-Verteilung verglichen. Für die Freiheitsgrade 5 und 12 findet man (16), daß die Verteilungsfunktion der F-Verteilung für $x = 3,11$ den Wert 0,95 annimmt. Aus $x > f$ folgt: Mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % wird die Nullhypothese angenommen, falls sie richtig ist. Weiter findet man aus (17), daß bei dieser Annahmewahrscheinlichkeit unter Zugrundelegen eines Nichtzentralitätsparameters (noncentrality parameter) $\delta = 4$ die Nullhypothese mit einer Wahrscheinlichkeit von

rund 85 % verworfen wird, falls sie falsch ist.

Es wäre durchaus wünschenswert, einen Test so anzulegen, daß die Wahrscheinlichkeit der Verwerfung einer falschen Hypothese möglichst groß ist, d. h. daß die „Power of the F-Test“ nicht bei 85 %, sondern nahe bei 100 % liegt. Das erfordert jedoch einen sehr großen Stichprobenumfang. Im allgemeinen wird daher mit einer „Power“ von 80 - 90 % gearbeitet.

Der Parameter δ ist in Einheiten der Standardabweichung des Versuchsfehlers gemessen. Der Schätzwert $\delta = 4$ fußt auf folgender Überlegung:

Wie der Tabelle II 4/3 zu entnehmen ist, beträgt das Maximum aller Schwankungsbeträge $|R_{ijk} - \bar{R}_{ij}|$:

$$|\Delta_{\max}| = |R_{625} - \bar{R}_{62}| = 0,07$$

Da die Einzelmessungen noch um den Versuchsfehler $s_k = 0,031$ schwanken, erscheint es angezeigt, den Einfluß der Spektrometereinstellung auf die Messung dann als relevant anzusehen, falls sich die bei verschiedenen Einstellungen erhaltenen Werte um den Betrag

$$\delta = 4 > \frac{0,07 + s_k}{s_k}$$

unterscheiden.

e) **Anwendung eines sequentiellen Testverfahrens bei der Untersuchung der Kondensfilme an den Innenwandungen der Röhren**

Während des sich über 2550 h erstreckenden Dauerversuchs an 6 Kernresonanzröhren wurden nach 148 h Versuchszeit die Röhren in zwei Gruppen zu je drei Stück unterteilt. Wie in Abschnitt II 3e dargestellt, wurden in der einen Gruppe die an den Innenwandungen der Röhren entstandenen Kondensfilme „zurückgezogen“, während die Röhren der anderen Gruppe unbehandelt blieben. In der Tabelle 5/1 sind die entsprechenden Meßwerte mitgeteilt: Die mit $i = 7, 8, \dots, 18, 19$ und $j = 1, 4, 6$ bezeichneten Protonenaustauschquoten $R_{ij}(t)$ wurden an „behandelten“, alle übrigen $R_{ij}(t)$ -Werte an „nicht behandelten“ Röhren gemessen.

Es soll nun unter Anwendung eines sequentiellen Testverfahrens untersucht werden, ob die an den Röhren der beiden Gruppen gemessenen Protonenaustauschquoten sich signifikant unterscheiden. Sequentielle Testverfahren wurden 1943 von A. Wald eingeführt und seit 1944/45 der allgemeinen Öffentlichkeit zugänglich gemacht (18).

In Tabelle II 4/6 ist das bei dem Test angewandte Verfahren zusammengefaßt: In der 2. Spalte sind die gemittelten und mit 10^2 multiplizierten Differenzen d_i aufgetragen:

$$d_i = 100 d_i'$$

$$d_i' = \frac{\sum_{j=2,3,5} R_{ij}(t)}{3} - \frac{\sum_{j=1,4,6} R_{ij}(t)}{3} \quad .$$

Die Differenzen sind in Tabelle II 4/6 mit $n = 1, 2, \dots, 12$ durchnummeriert, $n = 1$ entspricht also $i = 7$ der Tabelle II 5/1. Im folgenden wird die Nullhypothese $H_0 - „d = 0“$ – gegen die Alternativhypothese

n	d = 100 d'	Σd	$(\Sigma d)^2$	d^2	Σd^2	a_n	$z_n = \frac{(\Sigma d)^2}{\Sigma d^2}$	r_n
1	4	4	16	16	16		1	
2	- 2	2	4	4	20		0,200	
3	1	3	9	1	21		0,429	
4	4	7	49	16	37		1,324	
5	0	7	49	0	37		1,324	
6	4	11	121	16	53		2,283	
7	- 2	9	81	4	57		1,421	5,325
8	4	13	169	16	73	0,099	2,315	5,309
9	- 6	7	49	36	109	0,234	0,450	5,333
10	- 1	6	36	1	110	0,371	0,327	5,386
11	- 2	4	16	4	114	0,510	0,140	5,460
12	- 2	2	4	4	118	0,653	0,034	5,549
								5,651

Tabelle II 4/6: Prüfen der Hypothese über die Differenz von Mittelwerten

H_1 – „ $d \neq 0$ “ – geprüft. Im Unterschied zu dem Verfahren der Varianzanalyse ist bei sequentiellen Testmethoden der Stichprobenumfang eine Variable. Der besondere Vorteil sequentieller Methoden gegenüber klassischen liegt darin, daß man in den meisten Fällen mit erheblich kleineren Stichprobenumfängen auskommt. Die Ergebnisse der fortlaufenden Messung entscheiden über:

- a) die Annahme der zu prüfenden Hypothese H_0 ,
- b) die Ablehnung von H_0 oder
- c) die Fortsetzung der Messung.

Der Test ist beendet, sobald ein Meßwert den durch a_n bzw. r_n abgeschätzten Annahme-, bzw. Ablehnungsbereich überschreitet. In unserem speziellen Beispiel ist vor dem 6. Versuch keine Verwerfung, vor dem 8. Versuch keine Annahme von H_0 möglich. Die in der Tabelle II 4/6 wiedergegebenen Werte a_n und r_n sind unter folgenden Annahmen berechnet (19):

- a) Die Wahrscheinlichkeit, die Hypothese H_0 abzulehnen, obwohl sie richtig ist, betrage $\alpha = 0,05$,
- b) die Wahrscheinlichkeit, die Hypothese H_0 anzunehmen, obwohl sie falsch ist, betrage $\beta = 0,05$.
- c) die in Einheiten der Standardabweichung des Versuchsfehlers zwischen 2 Mittelwerten gemessene Differenz, die noch nachweisbar ist, betrage $\delta = 0,9$.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, gilt $z_{10} < a_{10}$. Die Nullhypothese, daß an „behandelten“ und „nicht behandelten“ Kernresonanzröhrchen gleiche Protonenaustausch^oten gemessen werden, erweist sich somit bereits nach 10 Versuchen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % als richtig. Die Werte für $n = 11$ und $n = 12$ sind in der Tabelle lediglich zur weiteren Veran-

schaulichung des Verfahrens hinzugefügt.

f) Versuchsplanung durch Anwendung der Methode des „Factorial Design“

Wie sich bereits aus Vorversuchen abschätzen ließ, war für die Meßwerte ein mittlerer Fehler von maximal 3 - 5 % zu erwarten. Zu Beginn der experimentellen Arbeiten schwankten jedoch die gefunden R-Werte gelegentlich um 10 - 20 %. Offensichtlich wurden diese Schwankungen durch nicht erkannte systematische Fehler hervorgerufen. Durch Anwendung der Methode des „Factorial Design“ ließen sich u. a. folgende Störungen eliminieren:

a) beim Aufnehmen der Absorptionsspektren

1. magnetische Sättigung bei zu großen H_1 -Feldern,
2. durch Änderung der Spinnerfrequenz bewirkte Homogenitätsänderung der Probe während des Aufnehmens eines Spektrums,

b) Undichtigkeit von Schraub- und Polyäthylenverschlüssen.

Die Methode des „Factorial Design“ wurde in den 30er Jahren von F. Yates (20) entwickelt. Ihre Anwendung in dieser Arbeit – angeregt beim Lesen in „Experimental Designs“ von W. G. Cochran und G. M. Cox (21, insbesondere S. 148 ff.) – wird nachstehend an einem „ 2^3 Design“ skizziert:

3 Faktoren – A: der interne Standard, B: das Magnetfeld H_1 , C: der Verschuß der Kernresonanzröhrchen* – sollen 2 Niveaus (levels) annehmen

* Beim Konzipieren des experimentellen Programms wurde angestrebt, den Protonenaustausch unter möglichst geringem Aufwand mit einem Versuchsfehler von etwa 3 % zu messen. In Hinblick auf die zu erwartende Versuchsanzahl erschien es interessant, bereits vorhandene Polyäthylenverschlüsse, die eine Wiederverwendung der Röhrchen gestatten, auf hinreichende Dichtigkeit zu testen.

können. Dabei ist unwesentlich, welcher der beiden **Werte** eines Faktors dem oberen bzw. dem unteren Niveau zugeordnet wird. Die Faktoren können quantitative Meßgrößen (z. B. Magnetfeld, Temperatur) oder qualitative Einflußgrößen sein(z. B. TBA oder TMH als interner Standard, Verschlußart der Röhrchen). In Anlehnung an die oben genannten Autoren werden folgende Bezeichnungen verwandt:

1. Das Parametertripel (interner Standard = TBA/ $H_1(b)$ = 0,05 mG/Kernresonanzröhrchen abgeschmolzen = gsn) heiße „1“,
2. das Parametertripel (interner Standard = TMH/ $H_1(b)$ / gsn) heiße „a“,
3. das Parametertripel (TBA/ $H_1(c)$ = 0,1 mG/gsn) heiße „b“,
4. das Parametertripel (TBA/ $H_1(b)$ /Kernresonanzröhrchen mit Polyäthylenstopfen verschlossen = ptl) heiße „c“.

Wie aus Abbildung II 4/2 ersichtlich, ist z. B. unter „bc“ das Parametertripel (TBA/ $H_1(c)$ /ptl) zu verstehen.

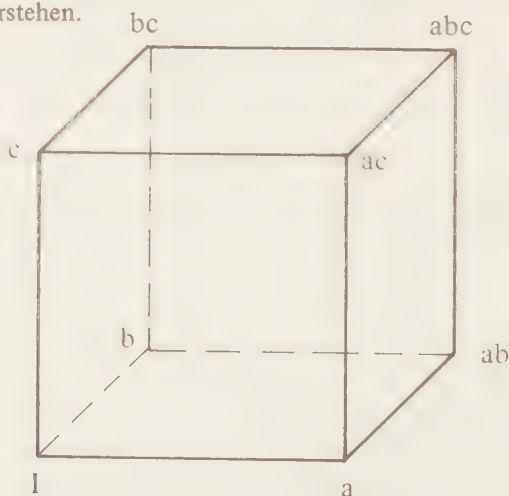


Abbildung II 4/2 : Veranschaulichung des „2³ Design“

Im Unterschied zu einparametrischen Verfahren (durchvariieren eines Parameters bei Konstanzhaltung aller übrigen) liegt das Besondere der Methode des „Factorial Design“ darin: „In a factorial experiment the effects of a number of different factors are investigated simultaneously“ (21, S. 148). Die Effekte der 3 Faktoren, d.h. ihr Einfluß auf den gemessenen Umsatz R werden jeweils durch die in Klammern gesetzten Faktoren wiedergegeben, z.B. (A). Die in Klammern gesetzten Parametersymbole, z. B. (a), bezeichnen den für das betreffende Parametertripel gemessenen Umsatz R. Für den Effekt des internen Standards erhält man

$$(A) = \frac{1}{4} \left\{ [(a) + (ab) + (ac) + (abc)] - [(1) + (b) + (c) + (bc)] \right\},$$

bzw. nach einfacher Umformung

$$(A) = \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1} \left\{ [(a) - (1)] \cdot [(b) + (1)] \cdot [(c) + (1)] \right\}$$

mit $n = 3$. Für (B) und (C) folgen analoge Ausdrücke. Neben den 3 Effekten lassen sich aus den 8 Meßwerten noch 4 Wechselwirkungen – AB, AC, BC, und ABC – abschätzen. Z.B. folgt für den Effekt der Wechselwirkung des internen Standards mit dem Magnetfeld:

$$(AB) = \frac{1}{4} \left\{ [(ab) + (abc)] - [(1) + (c)] \right\} - \frac{1}{4} \left\{ [(a) + (ac)] - [(1) + (b)] \right\} - \frac{1}{4} \left\{ [(b) + (bc)] \right\} \left\{ [(1) + (c)] \right\},$$

$$(AB) = \frac{1}{4} \left\{ [(1) + (c) + (ab) + (abc)] - [(a) + (b) + (ac) + (bc)] \right\}$$

$$(AB) = \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1} [(a) - (1)] \cdot [(b) - (1)] \cdot [(c) + (1)], \text{ mit } n = 3.$$

Ähnliche Ausdrücke findet man für (AC), (BC) und (ABC).

Die für die 8 Parametertripel gemessenen R-Werte und die numerische Auswertung sind in Tabelle II 4/7 wiedergegeben. In der 4. Spalte sind die um 2,00 transformierten und mit 10^2 multiplizierten Meßwerte aufgetragen. Die 5. Spalte zeigt die vierfachen Effekte (auf das Setzen der Klammern wurde verzichtet). In der 6. Spalte sind die durch 8 dividierten Quadrate dieser Werte – im folgenden als mittlere Quadrate benannt - aufgeführt.

Vom Experiment her gesehen gibt es keinen Anlaß, zwischen den 3 Faktoren eine Wechselwirkung anzunehmen. Daraus folgt, daß die für die Wechselwirkungen gemessenen Effekte durch den Versuchsfehler verursacht werden. Summiert man die für die 4 Wechselwirkungen berechneten mittleren Quadrate und dividiert die Summe durch die Anzahl der Freiheitsgrade aller Wechselwirkungen, so erhält man einen Schätzwert für die Varianz des Versuchsfehlers, nämlich

$$s_0^2 = \frac{37}{4} = 9,3.$$

Weiterhin entnimmt man der tabellierten F-Verteilung (16) für die Freiheitsgrade $f_1 = 1$ und $f_2 = 4$ bei einer Signifikanzzahl $\alpha = 0,05$ den kritischen Wert

$$F(0,05/1/4) = 7,71 ,$$

für $\alpha = 0,01$ beträgt der kritische Wert

$$F(0,01/1/4) = 21,2 .$$

In der letzten Spalte der Tabelle II 4/7 sind die Produkte

1	2	3	4	5	6*	7
TBA/H ₁ (b)/gsn	1	1,94	-6			
TMH/H ₁ (b)/gsn	a	2,00	0	45 - 36 = 9 = 4 A	10,125	P(α = 0,05) = 71
TBA/H ₁ (c)/gsn	b	2,19	19	81 - 0 = 81 = 4 B	820,125	
TBA/H ₁ (b)/ptl	c	2,01	1	54 - 27 = 27 = 4 C	91,125	
TMH/H ₁ (c)/gsn	ab	2,14	14	35 - 46 = -11 = 4 AB	15,125	P(α = 0,01) = 191
TMH/H ₁ (b)/ptl	ac	2,05	5	44 - 37 = 7 = 4 AC	6,125	
TBA/H ₁ (c)/ptl	bc	2,22	22	42 - 39 = 3 = 4 BC	1,125	
TMH/H ₁ (c)/ptl	abc	2,26	26	46 - 35 = 11 = 4 ABC	15,125	

* Es mag überraschen, daß alle mittleren Quadrate die Dezimalen ..., 125 aufweisen. Dieser Umstand läßt sich einfach erklären. Von den transformierten Werten der Spalte 4 sind 3 ungeradzahlig, dann ergeben sich für die 4-fachen Effekte der Spalte 5 ebenfalls nur ungeradzahlige Werte. Wie man sich leicht überlegt, sind jedoch die Quadrate aller ungeraden Zahlen Nachfolger einer durch 8 teilbaren, bzw. die durch 8 dividierten Quadrate ungerader Zahlen besitzen die Dezimalen ...,125:

Sei $k^* = 2k + 1$
 eine bediebigte ungerade und k eine geeignete ganze Zahl. Dann gilt:

$$k^{*2} = 4k(k + 1) + 1 = \sum_{i=1}^k 8i + 1, \text{ bzw.}$$

$$\frac{k^{*2}}{8} = \sum_{i=1}^k i + 0,125.$$

Tabelle II 4/7: Ergebnisse des „2³ Design“

$$P(\alpha = 0,05) = s_0^2 \cdot F(\alpha = 0,05/1/4) \quad \text{und}$$

$$P(\alpha = 0,01) = s_0^2 \cdot F(\alpha = 0,01/1/4)$$

eingetragen. Aus dem Vergleich dieser Produkte mit den mittleren Quadraten folgt unter Berücksichtigung der Vorzeichen der Effekte:

1. Mit der Methode des „2³ Design“ ist ein signifikanter Einfluß des internen Standards nicht nachweisbar. Es ist durchaus möglich, daß der in der Größenordnung von s_0^2 liegende Betrag des mittleren Quadrates allein auf den Versuchsfehler zurückzuführen ist. Zur Untersuchung der Homogenität wurden deshalb weitere Messungen mit TBA und TMH als internem Standard durchgeführt.
2. Mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 1 % gehören die bei den beiden H_1 -Feldern gemessenen Protonenaustauschquoten verschiedenen Grundgesamtheiten an. Bei dem H_1 -Feld von 0,1 mG werden größere Werte gemessen als bei 0,05 mG.
3. Die beiden Verschlüsse führen bei der Wahl der Signifikanzzahl $\alpha = 0,05$ zu signifikant verschiedenen Meßwerten. Unter Berücksichtigung des Vorzeichens des Effektes (C) folgt, daß die mit einem Polyäthylenstopfen verschlossenen Röhrchen undichter als die abgeschmolzenen sind. Nach den Orientierungsversuchen wurden deshalb alle Röhrchen abgeschmolzen.

Um die Dichtigkeit der abgeschmolzenen Röhrchen zu prüfen, wurden dieselben losgelöst von aller Statistik – in einer Methylenblaulösung um ungefähr 20 °C abgekühlt. Bei den so getesteten Röhrchen war eine Blaufärbung an der Innenwandung nie zu beobachten. Es wird daraus auf hinreichende Dichtigkeit geschlossen.

5. ERGEBNISSE

a) Protonenaustausch an Cotton-Cellulose

Die an 6 Kernresonanzröhrchen über 2550 h gemessenen Protonenaustauschquoten sind in Tabelle II 5/1 zusammengefaßt. Die in den mit $j = 1, 2, \dots, 6$ bezeichneten Spalten aufgeführten R-Werte sind jeweils das Mittel aus 5 Einzelwerten, die in den Höhen 10, 15, 20, 25 und 30 mm des betreffenden Röhrchens gemessen wurden. In der 2. Spalte der Tabelle sind die in Stunden gemessenen Zeiten t_i aufgetragen, die zwischen der Injektion der Austauschlösung und dem Aufnehmen der Absorptionsspektren verstrichen. Die Zeilenmittel

$$\bar{R}_i(t) = \frac{1}{6} \sum_j R_{ij}(t)$$

sind in der 9. Spalte wiedergegeben, die entsprechenden – mit 10^2 multiplizierten – Standardabweichungen stehen in der 10. Spalte. Der Mittelwert dieser Standardabweichungen $\bar{s}_i$ beträgt 0,020. Im Vergleich dazu besitzen die in Tabelle II 4/ wiedergegebenen Standardabweichungen den Mittelwert 0,029; offensichtlich ist die durch die Variation der Röhrchen bewirkte Schwankung der Austauschquoten im Durchschnitt kleiner als der Versuchsfehler. Zur Ergänzung der in Abschnitt II 3 behandelten experimentellen Methode sei noch darauf hingewiesen, daß die Vakuumtrocknung von Ce für alle 6 Röhrchen gemeinsam erfolgte, während die Austauschlösung für die Röhrchen „1 und 2“, „3 und 4“, bzw. „5 und 6“ jeweils frisch hergestellt und injiziert wurde.

In Abbildung II 5/1 sind die Werte $\bar{R}_i(t)$ gegen die Zeit aufgetragen. Der Verlauf des Graphen legt die Vermutung nahe, daß sich bei dem Protonenaustausch an Ce ein schneller und ein langsamer Austauschvorgang super-

i	t_i [h]	$R_{ij}(t)$						$\bar{R}_i(t)$	$10^2 s_i$
		j = 1	2	3	4	5	6		
1	2	1,77	1,74	1,79	1,73	1,78	1,72	1,755	2,88
2	22	1,84	1,85	1,88	1,86	1,88	1,86	1,862	1,60
3	28	1,89	1,92	1,90	1,87	1,88	1,88	1,890	1,79
4	48	1,83	1,91	1,91	1,90	1,90	1,90	1,892	3,06
5	98	1,92	1,96	1,97	1,92	1,97	1,96	1,950	2,37
6	148	1,90	1,96	1,95	1,95	1,94	1,94	1,940	2,10
7	198	1,91	1,95	1,97	1,94	1,91	1,94	1,937	2,34
8	358	2,01	2,02	2,00	2,01	2,00	2,02	2,010	0,89
9	533	1,99	2,02	2,01	2,01	2,00	2,02	2,008	1,17
10	701	1,97	2,01	1,98	1,97	1,97	1,98	1,980	1,55
11	868	2,07	2,09	2,08	2,08	2,06	2,08	2,077	1,03
12	1035	2,12	2,12	2,14	2,10	2,09	2,09	2,110	2,00
13	1204	2,22	2,21	2,20	2,20	2,20	2,21	2,207	0,82
14	1373	2,21	2,25	2,20	2,20	2,20	2,20	2,210	2,00
15	1539	2,20	2,21	2,17	2,16	2,14	2,22	2,183	3,14
16	1709	2,25	2,28	2,25	2,23	2,21	2,27	2,248	2,56
17	1876	2,23	2,27	2,22	2,25	2,20	2,23	2,233	2,42
18	2043	2,24	2,28	2,25	2,26	2,25	2,30	2,263	2,25
19	2550	2,33	2,34	2,28	2,34	2,33	2,32	2,323	2,25

Tabelle II 5/1: Die an sechs Kernresonanzröhrchen über 2550 h gemessenen Werte $R_{ij}(t)$



Abbildung II 5/1: Protonenaustauschquoten von Cotton-Cellulose als Funktion der Zeit; bei den Meßzeiten $t = 868$ h und $t = 1035$ h wurde das Spektrometer gewechselt, die entsprechenden Meßwerte sind mit „ $\blacktriangle$ “ bezeichnet.

ponieren. Nimmt man an, daß beide Vorgänge sofort nach erfolgter Injektion beginnen und daß für $t_1 > 30$ h die Geschwindigkeit des weiteren Austausches näherungsweise konstant ist, erhält man für den schnellen Austausch durch lineare Extrapolation für $t \rightarrow 0$ den Schätzwert $R_s = 1,85$.

Wie in Abschnitt II 2 aufgezeigt wurde, ist die chemische Reinheit von Ce hinreichend gesichert, so daß man pro Formeleinheit Glucoseanhydrid drei potentiell austauschfähige OH-Protonen annehmen darf. Unter der Annahme, daß für $t \rightarrow \infty$ alle Protonen prinzipiell austauschbar seien, folgt für den langsamen Austauschvorgang der Schätzwert

$$R_1 = 3 - 1,85 = 1,15.$$

Weiterhin erscheint es naheliegend, daß beide Vorgänge exponentiell abklingen. Es wird deshalb der empirische Ansatz gemacht:

$$R(t) = R_s(t) + R_1(t)$$

$$R(t) = 1,8 \cdot (1 - e^{-at^\alpha}) + 1,2(1 - e^{-bt^\beta}) \quad .$$

Dabei bedeutet z.B. $1,8 \cdot e^{-at^\alpha}$ die auf die Formeleinheit von Ce bezogene Anzahl OH-Protonen, die nach t h Austauschzeit noch für den schnellen Austausch vorhanden ist, bzw. $1,8 (1 - e^{-at^\alpha})$ entspricht der in t h über den schnellen Vorgang ausgetauschten Anzahl OH-Protonen. Nimmt man weiterhin an, daß

$$1. \text{ für } 0 < t \leq 2 \text{ h} \quad R_s \gg R_1, \text{ bzw.}$$

$$R \approx R_s,$$

* In Hinblick auf die vereinfachenden Annahmen erschien es angemessen, bei der Aufstellung der empirischen Beziehung für $R(t)$ nur zwei Ziffern zu berücksichtigen.

2. für $t > 30 \text{ h}$ $R_s = 1,8$ gilt,

so lassen sich aus den Meßwerten der Tabelle II 5/1, die noch durch Versuche bei den Austauschzeiten von $\frac{1}{2} \text{ h}$ und 1 h ergänzt wurden

$$R\left(\frac{1}{2}\right) = 1,45 \text{ und } R(1) = 1,65$$

die Konstanten a , α , b und β berechnen. Man findet die Näherungswerte $a \approx 2,4$, $b \approx 0,01$ und $\alpha \approx \beta \approx 0,5$ und damit für $R(t)$

$$R(t) = 1,8 (1 - e^{-2,4 \sqrt{t}}) + 1,2 (1 - e^{-0,01 \sqrt{t}}) .$$

Diese Gleichung erscheint für künftige Accessibilitätsmessungen und Substitutionsreaktionen an Cellulosen von Interesse: Falls für eine vorgelegte Cellulose hinreichende chemische Reinheit vorausgesetzt werden kann und aus dem über etwa 300 h gemessenen Protonenaustausch die Werte R_s und R_l bekannt sind, so läßt sich aus der obigen Beziehung für $R = R(t)$ der weitere zeitabhängige Umsatz abschätzen. In Tabelle II 5/2 sind die empirisch berechneten R -Werte (Spalte 5) den experimentell gefundenen (Spalte 6) gegenübergestellt. Der Betrag der durchschnittlichen Abweichung von berechneten und experimentell gefundenen Werten liegt in der Größenordnung der Standardabweichung des Versuchsfehlers:

$$\frac{1}{19} \sum_i |R_{i_{\text{ber}}}(t) - R_{i_{\text{exp}}}(t)| = 2,76 \cdot 10^{-2} .$$

Stimmt man der verbreiteten Auffassung zu, wonach Ce aus amorphen und kristallinen Bereichen besteht, so folgt aus den Werten von R_s und R_l , daß von den OH-Protonen 38 % der Volumenphase kristalliner Bereiche und 62 % den leicht zugänglichen amorphen Bereichen, bzw. der Oberfläche

i	t_i [h]	$1,8(1-e^{-2,4\sqrt{t}})$	$1,2(1-e^{-0,01\sqrt{t}})$	$R_{i,ber}(t)$	$\bar{R}_{i,exp}(t)$	$[R_{i,ber}(t) - \bar{R}_{i,exp}(t)] \cdot 10^2$
1	2	1,740	0,017	1,756	1,755	+ 0,1
2	22	1,800	0,055	1,855	1,862	- 0,7
3	28	1,800	0,062	1,862	1,890	- 2,8
4	48	1,800	0,080	1,880	1,892	- 1,2
5	98	1,800	0,113	1,913	1,950	- 3,7
6	48	1,800	0,137	1,937	1,940	- 0,3
7	198	1,800	0,158	1,958	1,937	+ 2,1
8	358	1,800	0,207	2,007	2,010	+ 0,3
9	533	1,800	0,247	2,047	2,008	+ 3,9
10	701	1,800	0,279	2,079	1,980	+ 9,9
11	1868	1,800	0,306	2,106	2,077	+ 2,9
12	1035	1,800	0,330	2,130	2,110	+ 2,0
13	1204	1,800	0,352	2,152	2,207	- 5,5
14	1373	1,800	0,372	2,172	2,210	- 3,8
15	1539	1,800	0,389	2,189	2,183	+ 0,6
16	1709	1,800	0,406	2,206	2,248	- 4,2
17	1876	1,800	0,422	2,222	2,233	- 1,1
18	2043	1,800	0,436	2,236	2,263	- 2,7
19	2550	1,800	0,476	2,276	2,323	- 4,7

Tabelle II 5/2: Empirisch berechneter und experimentell
gemessener Umsatz $R(t)$

kristalliner Bereiche angehören. Ein Vergleich der gefundenen Werte mit Ergebnissen anderer Autoren – V. J. Frilette, J. Hanle und H. Mark (6) z. B. fanden für Cotton-Linters eine Accessibility von 61 % – ist nur bedingt möglich, da es unsicher erscheint, inwieweit die jeweils verwendeten Cellulosen in ihren Eigenschaften übereinstimmen.

Die als Funktion der Zeit gemessenen Protonenaustauschquoten nehmen innerhalb der Meßgenauigkeit monoton zu. Wie der Abbildung II 5/1 zu entnehmen ist, beträgt für den langsamen Austausch die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{R(2500) - R(500)}{2000} = 0,29 / 2000 \text{ h} = 4,03 \cdot 10^{-8} / \text{s}.$$

Der Wert $R(500) = 2,00$ vergrößert sich somit in 2000 h um 14,5 %. Es stellt sich die Frage: Sind die über 2550 h mit einem Spektrometer Varian A-60 A gemessenen Werte überhaupt miteinander vergleichbar, wird etwa durch einen zeitabhängigen Gang irgendeiner Spektrometergröße die Messung verfälscht? Die Frage wird anhand der nachstehenden experimentellen Befunde erörtert:

Während des Dauerversuches wurden folgende Parallelversuche durchgeführt:

1. Messung des Protonenaustausches von Ce bei Änderung des Verhältnisses D_2O/Ce ,
2. Messung des Protonenaustausches einer oberflächenreichen Sulfat-cellulose.

Bei diesen Parallelversuchen wurden jeweils zwei nach dem beschriebenen Standardverfahren behandelte Kernresonanzröhrchen zum Vergleich mitgemessen. In allen Fällen reproduzierte sich der in Abbildung II 5/1 dargestellte zeitabhängige Verlauf des Protonenaustausches. Insbesondere liegen

alle Werte R_s in dem Intervall 1,78 - 1,92. Wie bereits in Abschnitt II 3d erwähnt, war das in der Regel benutzte Spektrometer während des Dauer-versuches vorübergehend blockiert, so daß für $t = 868$ h und $t = 1035$ h die Absorptionsspektren an einem Parallelgerät aufgenommen wurden. In Abbildung II 5/1 sind die bei den beiden Zeiten erhaltenen Austauschquoten besonders hervorgehoben: „▲“ statt „△“. Wie man sieht, schmiegen sich die beiden Meßpunkte „▲“ in den Verlauf des Graphen ein. Diese Befunde legen nahe, daß die für den langsamen Austauschvorgang gefundene Geschwindigkeit

$$\frac{\Delta R}{\Delta t} = 4,03 \cdot 10^{-8} / s$$

spektrometerunabhängig ist.

Die vorgelegte Methode ermöglicht somit, den Protonenaustausch als Funktion der Reaktionszeit zu messen und das Fortschreiten einer Substitutionsreaktion sowohl in den leicht als auch in den schwer zugänglichen Bereichen der Cellulose quantitativ zu verfolgen. Sie dürfte für die Untersuchung von Adsorptionsvorgängen, für die Entwicklung von Färb-, Druck- und Xerokopierverfahren, für Fragen des Imprägnierens und Verleimens von Holz-faserstoffen, für die Entwicklung und Herstellung von Membranen, an denen umgekehrte Osmose auftritt und bei der Entwicklung von Hilfsstoffen für Arzneiformen von Bedeutung sein.

An Ce wurde weiterhin der Protonenaustausch bei Verwendung von Tetramethylarnstoff (TMH) als internem Standard untersucht. In Abbildung II 5/2 sind die an 4 Kernresonanzröhrchen über 245 h gemessenen Austauschquoten wiedergegeben. Die Meßpunkte „□“ und „○“ wurden bei Verwendung von TMH, die Meßpunkte „△“ und „*“ bei Verwendung von tertiärem Butanol (TBA) als internem Standard erhalten. Bei Verwendung von TBA werden im allgemeinen kleinere Werte gemessen als bei Verwendung



Abbildung II 5/2: Protonenaustauschquoten von Cotton-Cellulose bei verschiedenem internen Standard
 Δ, * : = tertiäres Butanol
 □; ○ : = Tetramethylharnstoff

von TMH. Die an 6 weiteren Röhrchen bei Verwendung von TMH über 291 h gemessenen Protonenaustauschquoten ergaben den gleichen Befund. Zwischen den Austauschquoten der beiden Gruppen scheint somit ein Unterschied zu bestehen, der in der Größenordnung der Standardabweichung des Versuchsfehlers $\pm 0,03$ liegt. Das bedeutet, daß für eine präzise Untersuchung des Befundes ein sehr großer Stichprobenumfang nötig wäre. Ohne weitere Untersuchung wurden deshalb die für die beiden Gruppen gefundenen Werte unter Annahme eines relativen Fehlers von $\pm 3\%$ als gleich betrachtet.

Um abzusichern, daß nicht eine durch bevorzugte Adsorption an Ce verursachte Entmischung der Ausgangslösung die Messung verfälscht, war in 3 Kernresonanzröhrchen statt der Austauschlösung D_2O/TBA eine H_2O/TBA -Lösung injiziert worden. In den drei Proben lagen folgende Molverhältnisse vor:

- a) $H_2O : TBA = 80,0 : 1,00$,
- b) $H_2O : TBA = 3,89 : 1,00$,
- c) $H_2O : TBA = 1,00 : 5,11$.

Wie bei den Standardmessungen wurden an jedem Röhrchen 5 Absorptionsspektren aufgenommen und die arithmetischen Mittel der Quotienten den aus den Einwaagen berechneten Werten gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II 5/3 zusammengefaßt.

Nr.	$\frac{H_2O}{TBA}$	$\frac{H(OH)}{H(CH_3)_{exp}}$	$\frac{H(OH)}{H(CH_3)_{ber}}$
(a)	80,0 : 1,00	17,1	17,9
(b)	3,89 : 1,00	0,977	0,976
(c)	1,00 : 5,11	0,145	0,155

Tabelle II 5/3: Spektroskopisch gefundene und aus den Einwaagen berechnete Quotienten $H(OH) / H(CH_3)$.

Beim Aufnehmen der Spektren (a) und (c) war jeweils eine Änderung der Einstellung „Spectrum Amplifier“ nötig; Testmessungen an den Systemen $\text{CH}_3\text{OH/Ce}$ und TBA^*/Ce hatten gute Linearität in den veränderten Meßbereichen ergeben. Aus der hinreichenden Übereinstimmung von berechneten und experimentell gefundenen Werten wird geschlossen, daß in dem System $\text{H}_2\text{O/Ce/TBA}$ keine bevorzugte Adsorption eintritt. Vergleichsmessungen hatten weiterhin gezeigt, daß aus organischen Reagenzien wie Tetramethylharnstoff Spuren von Wasser durch bevorzugte Sorption an Ce schonend herausgetrocknet werden können. Da in den verwendeten Austauschlösungen D_2O mit TMH jedoch im Verhältnis 200 : 1 gemischt war, ist der Effekt bei der Messung der Protonenaustauschquoten zu vernachlässigen.

b) Protonenaustausch an einer oberflächenreichen Sulfatcellulose

Mit der entwickelten Methode wurde weiterhin der Protonenaustausch an einer oberflächenreichen, alkalisch gekochten Sulfatcellulose untersucht. Von vornherein war zu erwarten, daß die verwendete Cellulose Lignin und Hemicellulosen enthält. In Abbildung II 5/3 sind die über 1274 h an drei Kernresonanzröhrchen gemessenen Protonenaustauschquoten durch den ausgezogenen Graphen dargestellt, der gestrichelte Graph gibt den Verlauf der Vergleichsmessung an zwei mit Cotton-Cellulose (Ce) gefüllten Röhrchen wieder. Durch Verunreinigung bedingt liegen alle an der Sulfatcellulose gemessenen R-Werte über den an Ce erhaltenen Werten. Die beiden R_s -Werte betragen angenähert

a) für die Sulfatcellulose 2,55,

b) für Cotton-Cellulose 1,85.

* Zur Herabsetzung des Schmelzpunktes war eine geringe Menge Tetrachlorkohlenstoff zugefügt worden.

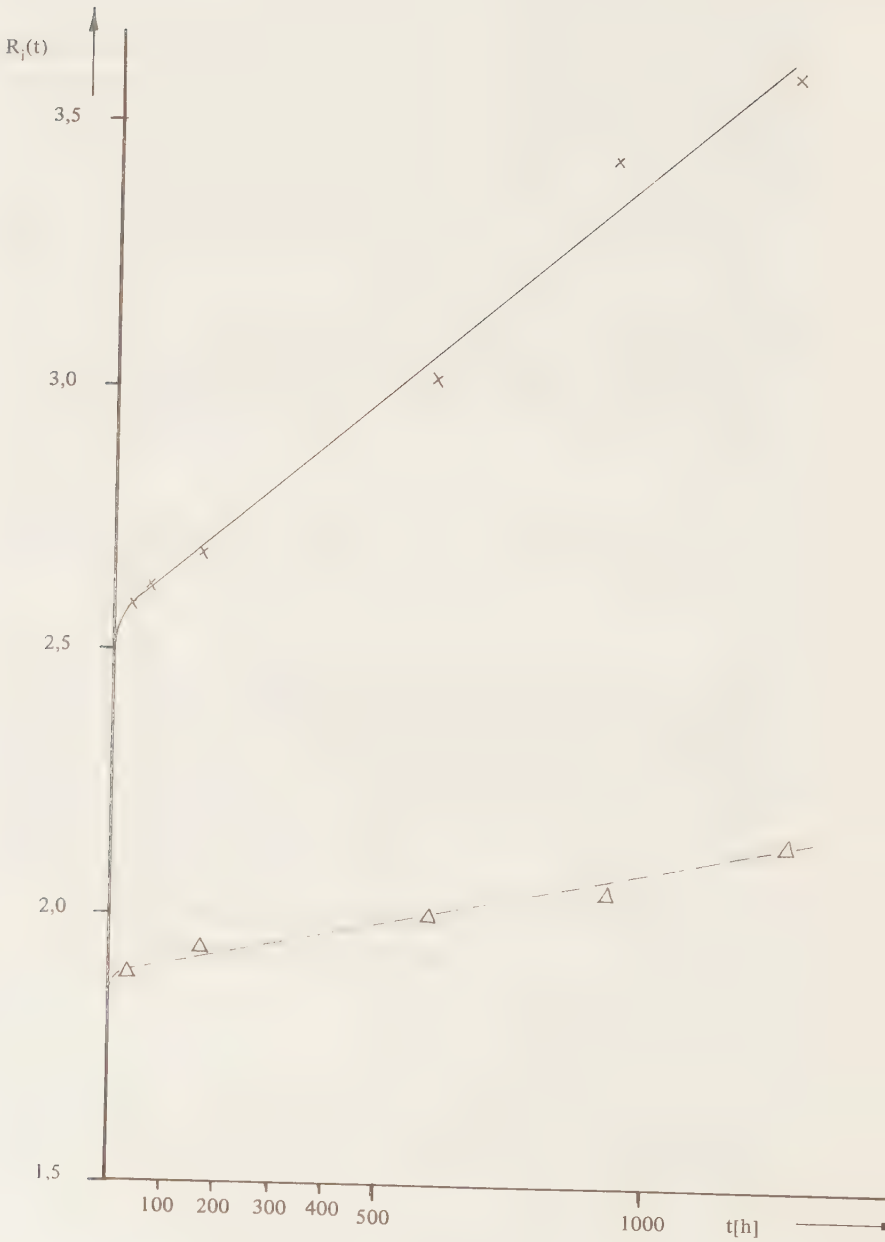


Abbildung II 5/3: Protonenaustauschquoten von
* Sulfatcellulose und
 Δ Cotton-Cellulose

Der zeitliche Verlauf des Austausches läßt sich im Falle der Sulfatcellulose nicht durch eine Gleichung beschreiben, wie sie für Ce im letzten Abschnitt entwickelt wurde, da aufgrund der Verunreinigung die Menge der maximal austauschbaren OH-Protonen nicht bekannt ist. In Abschnitt III 3 wird gezeigt, wie man aus dem bekannten R-Wert einer Vergleichscellulose (in unserem Beispiel Ce) für die verwendete Sulfatcellulose durch einfache kalorimetrische Messung den R_s -Wert bestimmen kann.

c) Über die Wechselwirkung von tertiärem Butanol mit Wasser

Bei den vorangegangenen Untersuchungen wurden für das System (schweres) Wasser/tertiäres Butanol die Mischungsverhältnisse a) 100 : 1, b) 80 : 1, c) 3,89 : 1 und d) 1 : 5,11 gewählt. In diesen vier Mischungen tauschen die OH-Protonen des Butanols mit den Wasserprotonen so schnell aus, daß vom Spektrometer nur ein OH-Protonensignal registriert wird. Überraschenderweise erscheinen bei einem Mischungsverhältnis von $H_2O : TBA = 3 : 5$ in einem Abstand von etwa 25 Hz zwei OH-Protonensignale. Abbildung II 5/4 zeigt die bei diesem Mischungsverhältnis aufgenommenen Absorptions- und Integralkurven. Bekanntlich findet man für die meisten Wasser/Alkohol-Lösungen bei mittleren Konzentrationen ein Maximum der Viskosität; an dem System H_2O/TBA wurden Viskositätsmessungen insbesondere von E.P. Irany (22) durchgeführt. Offensichtlich liegen im mittleren Konzentrationsbereich zwischen Wasser- und Alkoholmolekeln besonders starke Wechselwirkungen vor. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wird der Effekt nicht weiter untersucht.

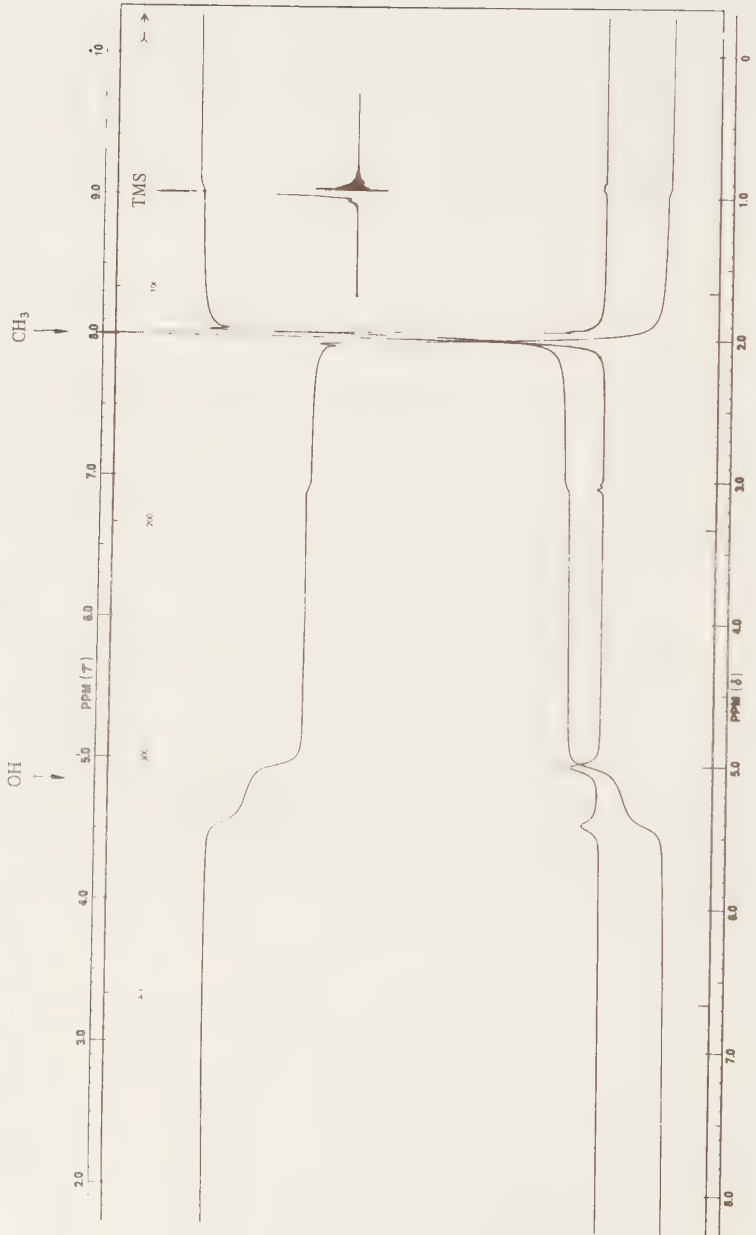


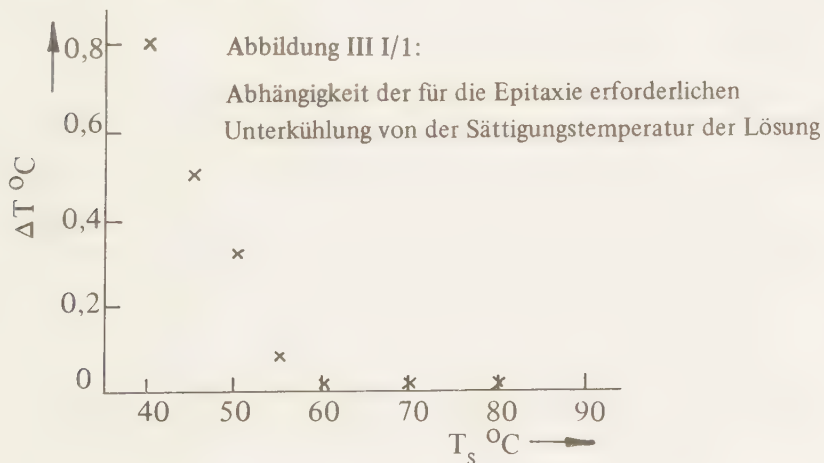
Abbildung II 5/4: Absorptions- und Integralkurven der Lösung Wasser / tertiäres Butanol bei einem Mischungsverhältnis von $H_2O : TBA = 3 : 5$

III. KALORISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. ZUR EINFÜHRUNG: EPITAKTISCHE ABSCHIEDUNG AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Untersuchungen an Cellulose, insbesondere die im nächsten Abschnitt dargestellten kalorimetrischen Messungen, wurden durch vorangegangene Arbeiten über orientierte Abscheidung von Ammoniumchlorid auf Bleisulfid angeregt (23). Nachstehend werden deshalb die bei der epitaktischen Abscheidung erhaltenen Befunde kurz skizziert:

Es war untersucht worden, bei welcher Unterkühlung bzw. Übersättigung aus einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung die epitaktische Abscheidung auf (100)-Flächen von Bleisulfid einsetzt. Hierbei ergab sich, daß für Temperaturen über 55 °C bei beliebig kleinen Übersättigungen epitaktische Abscheidung auftritt, während für Temperaturen unter 55 °C epitaktische Abscheidung erst bei den aus Abbildung III 1/1 entnehmbaren Unterkühlungen ΔT beobachtet wird.



Eine Modellrechnung zur Deutung der experimentellen Befunde ergab:

1. daß die Anlagerung der NH_4Cl -Ionenpaare an die Bleisulfidfläche aufgrund zahlreicher Hohlecken gegenüber der am arteigenen Kristall bevorzugt ist;
2. daß die Anlagerung von Wasser an die Ionen gegenüber derjenigen an die Bleisulfidfläche bevorzugt ist;
3. daß die Anlagerung der Ionenpaare an die Bleisulfidfläche gegenüber derjenigen von Wasser bevorzugt ist.

Daraus ergibt sich, daß die Kristallisation bei den beobachteten Unterkühlungen ausschließlich an der Bleisulfidoberfläche erfolgt (daher die Epitaxie) und daß nur solches Wasser diesen Vorgang erschweren kann, das nicht in primären Hydrathüllen gebunden ist.

Nun hat A. M. Azzam (24) die primären Hydrationszahlen von K^+ und Cl^- statistisch abgeschätzt und Zahlen gefunden, die denen von H. Ulich (25) und anderen entsprechen. Nimmt man für Ammonium den Wert des ihm in vielen Eigenschaften sehr ähnlichen Kaliums an, so erhält man für die beiden Ionen des Ammoniumchlorids $2 \cdot 2,9 = 5,8$ Mol primär gebundenes Wasser.

Nach Landolt-Börnstein (26) ist Ammoniumchlorid in Wasser bei 40°C bis zu 31 Gew.% und bei 60°C bis zu 35 Gew.% löslich. Daraus berechnet sich für die Sättigungskonzentration bei 55°C , das ist die Temperatur, bei der die Unterkühlung eben verschwindet, ein Mengenverhältnis von 5,79 Mol Wasser pro Formeleinheit Ammoniumchlorid, also mit guter Übereinstimmung der Wert der berechneten primären Hydratation. Das legt die Annahme nahe, daß unterhalb jener Grenzkonzentration neben den hydratisierten Ionen noch freies Wasser vorhanden ist, das eine je nach seiner Konzentration mehr oder weniger dichte Bedeckung der Bleisulfidfläche und damit wegen des Verdrängungseffektes eine erhöhte Keimbildungsarbeit für

Ammoniumchlorid bewirkt, während jenseits der Grenzkonzentration nur gebundenes Wasser vorliegt und die Oberfläche daher frei für die epitaktische Anlagerung ist (die Energie für die Dehydratisierung der Ionen ist in beiden Fällen dieselbe und bleibt ohne Einfluß).

2. BENETZUNGSVORGÄNGE WÄSSRIGER LÖSUNGEN AN CELLULOSE

Wenn der obige Gedankengang richtig ist, sollte auch die Benetzungswärme eines Bleisulfidkristalls in verdünnten Lösungen endlich und in konzentrierten Lösungen unmeßbar klein sein. Da es sich dabei nur um die Struktur der Lösung handelt, kann Bleisulfid durch ein anderes, vorzugsweise ein oberflächenreiches Adsorbens * ersetzt werden. Auch brauchen für diese Prüfung die Lösungen sich nicht in der Nähe der Sättigungstemperatur und -konzentration zu befinden. Als Adsorbens wurde eine frische, alkalisch gekochte Sulfatcellulose verwandt, die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur. Nur wenige Salze sind in Wasser so gut löslich, daß sie bei 20 °C kein „freies“ Wasser übrig lassen. Es wurden Calciumchlorid und Magnesiumchlorid gewählt und in den wäßrigen Lösungen dieser Salze die Benetzungswärme von jeweils 1,2 g Cellulose als Funktion der Konzentration ** gemessen. Die

* Es wird lediglich vorausgesetzt, daß sich dem Benetzungsvorgang keine störende Sekundärreaktion überlagert.

** Nach Abschluß der Messung der Benetzungswärmen ergab sich, daß vergleichbare Untersuchungen bereits 1966 von K.P. Mishchenko und Mitarbeitern an Cotton-Cellulose (28a) durchgeführt worden waren. In der Arbeit werden frühere kalorimetrische Untersuchungen der Autoren zitiert, in der Folgezeit erschienen weitere Publikationen der Autoren zur gleichen Thematik (28b-d). Die Ergebnisse stimmen in den wesentlichen Befunden mit den hier mitgeteilten überein.

Lösungen befanden sich in einem Dewar-Gefäß, die Cellulose in Glaskugeln, die unter der Lösung zertrümmert wurden. Die Temperatur wurde mit einem Beckmann-Thermometer gemessen und nach der Kalorimetermethode ausgewertet. Die Erwärmungen bewegten sich zwischen 0,1 und 0,2 °C.

Abbildung III 2/1 zeigt die Ergebnisse. Bei beiden Salzen ist die Benetzungswärme, gemessen in Joule pro Gramm Cellulose, bei geringen Konzentrationen nahezu konzentrationsunabhängig, um in der Gegend von 6 Mol% Salz scharf abzufallen (das sind 25 g MgCl_2 pro 100 g Lösung, bzw. 28,2 g CaCl_2 pro 100 g Lösung). Nun bewegen sich die primären Hydrationszahlen für Ca^{2+} und Mg^{2+} , nach verschiedenen Methoden bestimmt (27), in der Größenordnung von 10, was zusammen mit dem Cl^- -Anion zu $\text{MgCl}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ und damit etwa auf 6 Mol% für diejenige Lösung führt, in der gerade kein „freies“ Wasser mehr vorhanden ist. Nimmt man an, daß die Adsorptionskräfte der Cellulose zwar Wassermolekeln aus der Wasserstruktur losreißen können, aber nicht aus dem elektrostatischen Feld der Ionen, dann ist bei dieser Grenzkonzentration ein drastischer Abfall der Benetzungswärme zu erwarten.

Ergänzend zur Messung der Benetzungswärme wurden bei den Konzentrationen 4, 6 und 8 Mol% die Randwinkel zwischen den MgCl_2 -, bzw. CaCl_2 -Lösungen und Cellulose (verwendet wurde das von der Firma Schleicher & Schüll, Dassel, hergestellte Filterpapier Nr. 595) qualitativ untersucht. Abbildung III 2/2 zeigt das Ergebnis. Auf einem Stück Pappe sind dreimal zwei Filterpapiere übereinandergelegt, auf die drei obersten ist bei Zimmer-temperatur je ein Tropfen einer MgCl_2 -Lösung von 4, 6 bzw. 8 Mol% gegeben. Etwa 1 Minute nach Aufbringen der Tropfen wurde photographiert.

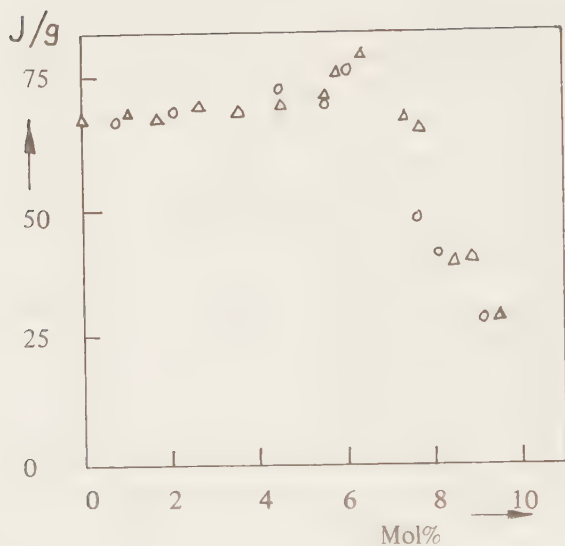


Abbildung III 2/1: Abhängigkeit der Benetzungswärme von der Konzentration der Lösung
 $\triangle$ Calciumchlorid $\circ$ Magnesiumchlorid

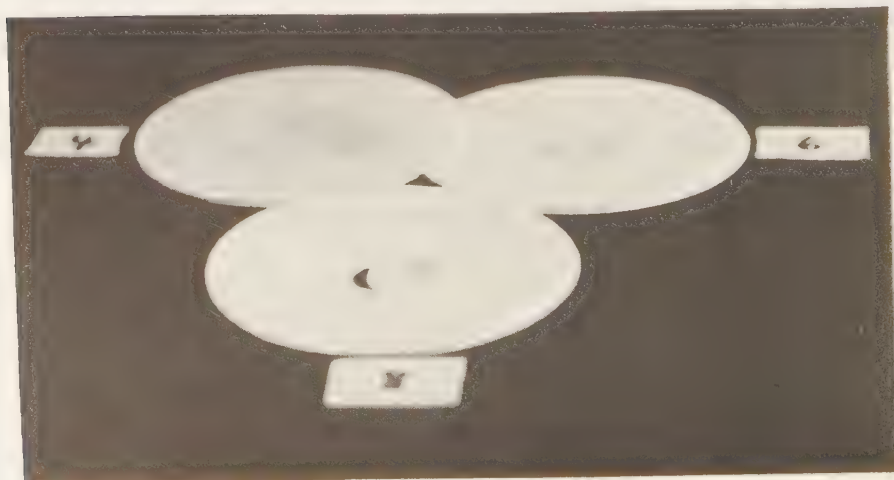


Abbildung III 2/2: Eindringgeschwindigkeiten von MgCl_2 -Lösungen bei den Konzentrationen 4, 6 und 8 Mol%

Der Tropfen der 4-prozentigen Lösung ist bereits weitgehend „verlaufen“, während der Tropfen der 8-prozentigen Lösung mit dem Filterpapier einen deutlich erkennbaren Randwinkel $\vartheta > 0$ bildet. Parallelversuche mit CaCl_2 -Lösungen verlaufen völlig gleichartig. Die Eindringzeiten der Tropfen sind aus der visuell beobachtbaren Änderung von Lichtreflexen – nämlich dem Übergang von gerichteter in diffuse Reflexion – leicht zu messen. Es wurden für die MgCl_2 - und für die CaCl_2 -Lösungen folgende Eindringzeiten gefunden:

- a) 80 - 90 s für 4 Mol%,
- b) 150 - 160 s für 6 Mol%,
- c) 500 - 600 s für 8 Mol%.

Offensichtlich ist Ce für MgCl_2 -, bzw. CaCl_2 -Lösungen von einer Konzentration über 6 Mol% merklich schlechter benetzbar als für die entsprechenden verdünnten Lösungen.

Die Befunde der beiden Versuchsreihen, der Epitaxieversuche sowie die Messung der Benetzungswärme und der Eindringzeiten führen somit zu konsistenten Ergebnissen.

3. VERGLEICH DER KALORISCHEN MIT DEN KERN- MAGNETISCHEN MESSUNGEN

Die bei dem Benetzungsvorgang gefundene negative Reaktionsenthalpie wird nun in Übereinstimmung mit den Befunden von T. F. Child (14) damit erklärt, daß bei der Sorption schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Glucoseringen durch stärkere zwischen Wasser und Cellulose ersetzt werden. Für die Bildung von Wasserstoffbrücken kommen in der Cellulose nur die an C_2 , C_3 und C_6 befindlichen OH-Gruppen, sowie der Acetal- und Glykosidsauerstoff in Betracht. Mit großer Wahrscheinlichkeit dürfte für verschiedene Cellulosen in den zugänglichen Bereichen die Anzahl der OH-Gruppen zu der Anzahl der Acetal-, bzw. Glykosidsauerstoffatome verhältnismäßig sein. Dann ist aber zu erwarten, daß für verschiedene Cellulosen auch die gemessenen Benetzungswärmen dem Anteil der austauschbaren OH-Protonen proportional sind. Daraus folgt: Hat man für eine Cellulose eine kernmagnetische Absolutmessung der Accessibilität durchgeführt, hat man also die Cellulose kernmagnetisch geeicht, so ist für weitere Cellulosen die Bestimmung der Accessibilität in dem betreffenden Milieu durch kalorische Messung der Benetzungswärme möglich. Aus experimentellen Gründen wird man sich dabei auf die Erfassung des schnell zugänglichen Anteils der reaktiven Zentren beschränken, d.h. auf die Messung der Benetzungswärme in den ersten Minuten des Benetzungsvorganges. Nach den vorangegangenen Überlegungen ist zu erwarten, daß die so gemessenen Benetzungswärmen den im Teil II dieser Arbeit dargestellten R_s -Werten in guter Näherung proportional sind.

Diese Überlegungen seien nun auf die untersuchten Systeme – Cotton-Cellulose und Sulfatcellulose – angewandt:

Nach der in Abschnitt III 2 dargelegten Methode wurde für Cotton-

Cellulose die Benetzungswärme in reinem Wasser gemessen; die gefundenen Werte schwanken zwischen 50 und 52 Jg⁻¹. Dividiert man den kernmagnetisch bestimmten Wert R_s durch die beim Benetzungsvorgang in J gemessene Reaktionsenthalpie ΔH̄ = 51 J, so erhält man

$$\frac{R_{s\text{Cotton-Ce}}}{\Delta\bar{H}_{\text{Cotton-Ce}}} = \frac{1,85}{51} = 0,036 \text{ J}^{-1} \text{ g.}$$

Weiterhin folgt aus der obigen Überlegung

$$\frac{R_{s\text{Cotton-Ce}}}{\Delta\bar{H}_{\text{Cotton-Ce}}} \approx \frac{R_{s\text{Sulfat-Ce}}}{\Delta\bar{H}_{\text{Sulfat-Ce}}}$$

An der Sulfatcellulose war für den Benetzungsvorgang in reinem Wasser eine Reaktionsenthalpie von rund 67 Jg⁻¹ gefunden worden. Dann ergibt sich für die schnell zugänglichen OH-Protonen:

$$\begin{aligned} R_{s\text{Sulfat-Ce}} &= \frac{R_{s\text{Cotton-Ce}}}{\Delta\bar{H}_{\text{Cotton-Ce}}} \cdot \Delta\bar{H}_{\text{Sulfat-Ce}} \\ &= 0,036 \cdot 67 = 2,41. \end{aligned}$$

Der kernmagnetisch für die Sulfatcellulose bestimmte R_s-Wert beträgt 2,55. Trotz der relativ guten Übereinstimmung der beiden Werte ist zu beachten, daß die Sulfatcellulose einen unbekannten Gehalt an Lignin und Hemicellulosen besitzt. Die obigen Überlegungen setzen jedoch eine reine Cellulose voraus. Falls der Grad der Verunreinigung und damit die durch die Verunreinigung bewirkte Änderung der Reaktionsenthalpie unbekannt sind, ist für die Bestimmung der Accessibility eine kernmagnetische Vergleichsmessung nötig.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Für Sorptionsvorgänge und Substitutionsreaktionen an Cellulose ist die Accessibility von besonderem Interesse. Diese ist ein Maß für die Anzahl der reaktiven Zentren, die in einem gegebenen Milieu für reaktive Stoffe zugänglich sind.

Es wird eine Methode vorgestellt, die es unter Verwendung gängiger experimenteller Hilfsmittel ermöglicht, aus kernmagnetisch gemessenen Protonenaustauschquoten Sorptionsvorgänge und das Fortschreiten von Substitutionsreaktionen unmittelbar in dem vorliegenden Milieu quantitativ zu verfolgen. Bei der Versuchsplanung und -auswertung werden die Methode des „Factorial Design“, ein sequentielles Testverfahren und eine zweistufig-hierarchische Varianzanalyse angewandt. Unter der Annahme, daß sich bei dem Protonenaustausch ein langsamer und ein schneller Vorgang superponieren, wird für eine chemisch reine Cellulose eine empirische Beziehung aufgestellt, mit der sich aus den über etwa 300 h gemessenen Austauschquoten der zeitliche Verlauf des weiteren Austausches abschätzen läßt.

Ergebnisse aus Messungen der Benetzungswärme und der Eindringgeschwindigkeit wäßriger Neutralsalzlösungen sowie aus Untersuchungen der epitaktischen Abscheidung von Ammoniumchlorid auf Bleisulfid werden damit erklärt, daß beim Überschreiten gewisser Grenzkonzentrationen „kein freies Wasser“ mehr für den Sorptionsvorgang vorhanden ist.

Aus dem Vergleich der kernmagnetischen und kalorimetrischen Messungen ergibt sich eine Verhältniszahl, mit der die Accessibility einer chemisch reinen Cellulose aus der kalorimetrisch gemessenen Benetzungswärme bestimmt werden kann.

V. LITERATUR

- 1) B.A. Tønnesen/ Ø. Ellefsen: Cellulose and Cellulose Derivatives, Vol. V, Part. IV, (1971) 265
- 2) T.F. Child und D.W. Jones: Cellulose Chem. Technol., 7 (1973) 525
- 3) R.A. Pittman und V.W. Tripp:
 - a) J. Poly. Sci., Part A-2, 8(1970) 969
 - b) Appl. Spectroscopy, 25, 2 (1971) 235
- 4) J.E. Carles und A.M. Scallan: J. Appl. Polym. Sci., 17 (1973) 1855
- 5a) J. Mann: Cellulose and Cellulose Derivatives, Vol. V, Part IV (1971) 89
 - b) J. Dechant: Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Berlin, 1972
- 6) V.J. Frilette, J. Hanle und H. Mark: J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 1107
- 7) J. Mann und H.J. Marrinan: Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 487
- 8) R.J. Jeffries: J. Appl. Polym. Sci., 8 (1964) 1213
- 9) J.L. Neal und D.A.L. Goring: J. Polymer Sci., Part C, 28 (1969) 103
- 10) B. Philipp und K.-J. Linow: Zellstoff u. Papier, 11 (1965) 321
- 11) Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 53rd Ed. 1972-1973
- 12) Varian System Manual, Model A-60 A, V-6057 Variable Temperature Accessory, 28
- 13) E. Forslind: NMR Basic Principles a. Progress, 4 (1971) 145
- 14) T.F. Child: Polymer, 13 (1972) 259
- 15) Sir R.A. Fisher: Statistical Methods for Research Workers, Oliver a. Boyd, 14th Ed., 1970, S. 345-358
- 16) E.S. Pearson, M. Merrington und C.M. Thompson: Biometrika 33 (1943 - 46) 73
- 17) M. Fox: Ann. Math. Stat., 27 (1956) 484
- 18) A. Wald: Ann. Math. Stat., 16 (1945) 117

- 19) Tables to Facilitate Sequential t-Tests. National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series 7, Washington 1951; (Die aufgeführten Werte a_n und r_n wurden übernommen von E. Weber: Grundriß der biologischen Statistik, Stuttgart, 7. Auflage, 1972, S. 490).
- 20) F. Yates: Experimental Design, Selected Papers, Griffin, London, 1970
- 21) W.G. Cochran und G.M. Cox: Experimental Designs, Wiley, 2nd Ed., 1957
- 22) E.P. Irary: J. Am. Chem. Soc., 65 (1943) 1396
- 23) G.-M. Schwab und E.K.-H. Wittich: Z. phys. Chem., Leipzig, 243 (1970) 300
- 24) A.M. Azzam: Z. Elektrochem. 58 (1954) 889
- 25) H. Ulich: Z. Elektrochem. 36 (1930) 497
- 26) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, II/2 1962
- 27) Zitiert bei A.M. Azzam: Z. phys. Chem. N.F. 33 (1962) 320; s. auch Canad. J. Chem. 38 (1960) 993; N. Gonski und H. Koch: Z. Naturf. 23a (1968) 629
- 28) K.P. Mishchenki u.a.:
 - a) Zh. Prikl. Khim (Engl. Übers.) 40 (1967) 1032
 - b) Zh. Prikl. Khim (Engl. Übers.) 40 (1967) 1510
 - c) Zh. Prikl. Khim (Engl. Übers.) 42 (1969) 688
 - d) Zh. Prikl. Khim (Engl. Übers.) 44 (1971) 2525

LEBENS LAUF

- 30.12.1925 Geboren in Sömmerda/Thüringen,
Eltern: Paul Wittich (Maurer) und seine Ehefrau Ida,
geborene Mustroph
- 1932 - 1943 Volks- und Mittelschule Sömmerda, Lehrerbildungs-
anstalt Keilhau/Thür.
- 1943 - 1945 Gebirgsjäger
- 1946 - 1955 15 Monate an den pädagogischen Fachschulen Schmal-
kalden und Mühlhausen/Thür., 2 Semester Universität
Jena; 1. und 2. Lehrerprüfung, Fachlehrerprüfung für
Physik; Lehrer an Volks- und Oberschulen des Heimat-
kreises
- 1956 - 1959 Fachlehrer für Mathematik/Physik am Realgymnasium
Neubeuern/Inn
- 1959 Sonderreifeprüfung
- 1959 - 1967 Werkstudent an den Universitäten Tübingen und München,
bzw. bei den Firmen Boucke (Tübingen) und Siemens &
Halske (München), aushilfsweise Mathematik-, Physik-
und Chemieunterricht in Neubeuern
- An der Universität München:
- 1.8.1963 Diplom-Vorprüfung für Physik
- 18.7.1968 Diplom-Hauptprüfung für Physik
- 1968 - 1970 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische
Chemie; Beginn einer Dissertation über Phasenübergänge
2. Art, die in Hinblick auf bereits an der Universität
Göttingen laufende Versuche aufgegeben wurde; seit
Frühjahr 1969 kernmagnetische und kalorische Untersu-
chungen über die Wechselwirkung wäßriger Lösungen mit
Cellulose; als nebenamtliche Lehrkraft an der Staatsbau-
schule München tätig
- 1970 - 1973 Mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissen-
schaftlichen Assistenten beauftragt, seit SS 1971 Lehrauf-
trag „Seminar zum Phys.-Chem. Praktikum für Lehramt-
studierende“, seit SS 1972 Lehrauftrag „Mathematik für
Pharmazeuten und Lebensmittelchemiker“.

